

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

DEPARTAMENTO DE PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA



TÉCNICA TRADICIONAL DE PROTECCIÓN Y EMBELLECIMIENTO DE  
LA PIEDRA EN EL PATRIMONIO ARQUITECTÓNICO

PÁTINAS HISTÓRICAS EN LA PENINSULA IBÉRICA

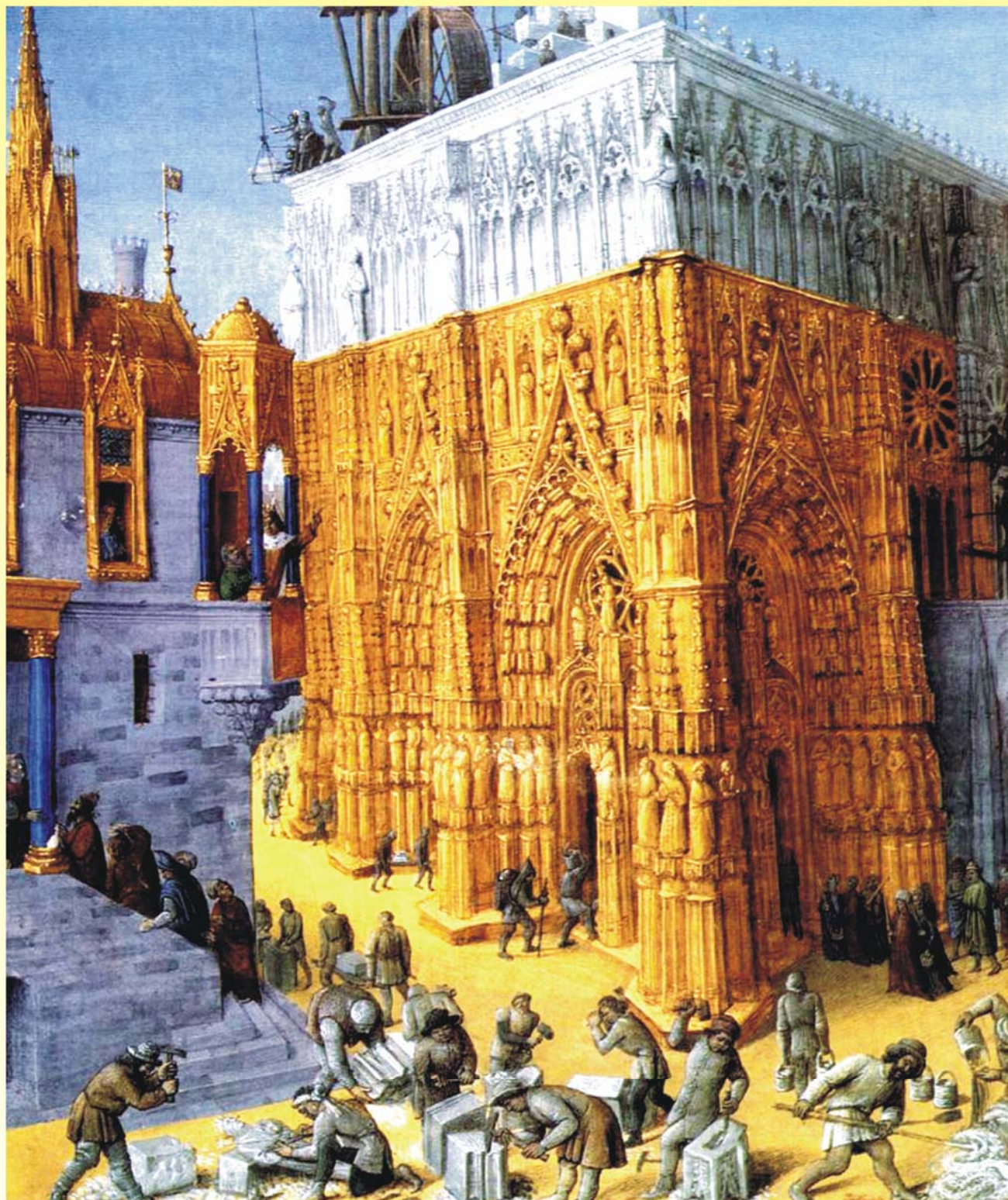
TESIS DOCTORAL DE:  
**MARÍA DEL CARMEN VÁZQUEZ CALVO**

BAJO LA DIRECCIÓN DE:  
**RAFAEL FORT**  
**MÓNICA ÁLVAREZ DE BUERGO**

Madrid, 2014



# Técnica tradicional de protección y embellecimiento de la piedra en el patrimonio arquitectónico: Pátinas históricas en la Península Ibérica.



Construcción del templo de Jerusalén por Jean Fouquet (c.1465)



CSIC

Departamento de Petrología y Geoquímica  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense de Madrid

María del Carmen Vázquez Calvo

2013







Imagen de portada: miniatura que representa la construcción del Templo de Jerusalén ordenada por Salomón, del folio 163 perteneciente al código « Antiquités judaïques » de Jehan Foucquet (Paris, BnF, MSS. Fr. Et NAF 247 21 013).  
Reproducción autorizada por la Bibliothèque nationale de France







**Técnica tradicional de protección y embellecimiento de  
la piedra en el patrimonio arquitectónico:  
Pátinas históricas en la Península Ibérica**





# **Técnica tradicional de protección y embellecimiento de la piedra en el patrimonio arquitectónico: Pátinas históricas en la Península Ibérica**

por  
**María del Carmen Vázquez Calvo**



Memoria presentada para optar al grado de Doctor Europeo que otorga la  
**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**Facultad de Ciencias Geológicas**  
Departamento de Petrología y Geoquímica

Tesis doctoral dirigida por:

**Dr. Rafael Fort:** investigador científico del IGEO (CSIC-UCM)

**Dra. Mónica Álvarez de Buergo:** científica titular del IGEO (CSIC-UCM)

Vº Bº

Vº Bº

Fdo: Dr. Rafael Fort González

Fdo: Dra. Mónica Álvarez de Buergo Ballester



**INSTITUTO DE GEOCIENCIAS (CSIC-UCM)**  
Madrid 2013







**A mis padres y abuelos,**

**“...el azar afortunado suele  
ser casi siempre el premio  
al esfuerzo perseverante.”**

***Santiago Ramón y Cajal***



## Agradecimientos

La elaboración de una tesis doctoral es un proceso largo en el que intervienen numerosos factores y en el que gracias a la ayuda de instituciones, compañeros de trabajo, amigos y familiares se puede llegar a buen término. Por ello me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todos ellos.

En primer lugar me gustaría expresar mi agradecimiento a mis dos directores de tesis, a **Rafael Fort González** por haberme brindado la posibilidad de realizar la tesis en su grupo de investigación y haberme facilitado los medios para conseguirlo, y a **Mónica Álvarez de Buergo** por haberme introducido en el mundo de la “pátina”. A ambos también quiero agradecerles lo que su influencia me ha aportado a la hora de entender la vida.

También mostrar mi agradecimiento a **M<sup>a</sup> José Pellicer Bautista** por ser mi tutora y enseñarme la importancia del orden y la organización a la hora de acometer cualquier trabajo

En segundo lugar agradecer a las instituciones dónde se ha llevado a cabo este trabajo, el Instituto de Geociencias (CSIC-UCM) y a la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, institución, esta última, en el que además de presentar esta memoria de tesis doctoral fui formada como geóloga y, por tanto, aprovecho la ocasión para agradecer la formación que recibí en la misma.

Agradecer también a los proyectos, becas y ayudas gracias a los cuales ha sido posible realizar esta investigación:

-“Diseño de pátinas de protección en materiales pétreos del Patrimonio Arquitectónico” (BIA2003-04073) y “Tecnologías para la conservación y revalorización del Patrimonio Cultural” (CSD2007-0058.ACRONIMO: TCP) financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia.

-Programa MATERNAS “Durabilidad y conservación de materiales tradicionales naturales del patrimonio arquitectónico” (S-0505/MAT/94) y programa GEOMATERIALES “Durabilidad y Conservación de Geomateriales del Patrimonio Construido” (P2009/MAT-1629) financiados por Dirección General de Investigación. Comunidad de Madrid.

-Beca CSIC Predoctoral para el desarrollo de Tesis doctoral en determinadas líneas focalizadas de Investigación con Interés para el Sector Industrial, REF.: I3P-BPD2003-2.

-E.C. Marie Curie Training Site Contract HPMT-CT-2000-00177 establecido entre la Comisión Europea y Institute of Electronic Structure and Laser (IESL) of the Foundation for Research and Technology (FORTH), Heraklion, Grecia.



- Ayudas CSIC para estancias libres Marina Bueno en el Istituto per la conservazione e la valorizzazione dei beni culturali (ICVBC) CNR, Milán, Italia y en el Laboratorio de Petrología aplicada de la Universidad de Alicante.

Me gustaría agradecer profundamente **a mis padres** por haberme apoyado cuando tomé la decisión de realizar el doctorado, haber tenido la paciencia de soportar los malos momentos y haberme ayudado a llegar hasta aquí infundiéndome ánimo y regalándome su cariño. A mi padre, además he de agradecerle, su labor de suministrador de algunos de los materiales utilizados en esta tesis. Y, por descontado, a mis amigos **Alberto Vaquero Sánchez** y **Lidia Rodríguez Timón** por, igualmente, apoyarme en todo momento y nunca dudar de que la tesis llegaría a buen puerto. A Lidia también tengo que agradecerle el ponerme en contacto con Simeón García Tirado que me proporcionó la leche sin pasteurizar necesaria para alguno de los experimentos, lo que también agradezco al propio Simeón.

A **Markus Novak** y **Emiko Tanaka** por enseñarme que la amistad no tiene fronteras y que perdura en el tiempo y la distancia.

También quiero agradecer a todos mis amigos y compañeros en la facultad y en el instituto que me han mostrado su apoyo en distintas fases de la tesis: **Raquel Herrera, José Antonio Álvarez, Cristina de Ignacio, María Najarro, Juan Pedro Rodríguez, Jenny Estupiñán, Angelina Ruano, Emilio Segovia, José Ignacio Escavy** (gracias por ayudarme con el francés), **Silvia Omodeo** (gracias por resolverme las dudas con el italiano), **Ainara Zornoza, Paula López Arce, Inmaculada Rodríguez, Enrique Merino, Álvaro Rodríguez, Ángela Claro, Beatriz Martín, Miguel Ángel Manzano, Paco Coruña, Laura González**, y muy especialmente a **Andrea Martín Pérez** mi compañera de despacho durante varios años y a **Alicia López Carmona** y **Rebeca Martín García** por los buenos momentos que me han hecho pasar tanto en la facultad como fuera de ella.

Y cómo no, de entre mis compañeros, a todos los miembros del grupo de Petrología aplicada a la Conservación del Patrimonio ("los petrofísicos"), por los buenos ratos que hemos pasado juntos, incluso en los momentos de máximo estrés, y por los ánimos que en un momento o en otro todos me han sabido dar, y particularmente a **Miguel Gómez Heras** por iniciarme en el mundo de la investigación, por abrirme los ojos, por ayudarme e indicarme lo que a él le parecía necesario que yo debía saber y por esas conversaciones filosóficas que solo él es capaz de hacerme tener, a **Elena Pérez Monserrat** por enseñarme el funcionamiento del laboratorio y del taller, a **Inmaculada Ruiz Montero** por ser tan dulce y hacer la vida tan fácil y a **Juan Luque** porque con él, el día más gris se convierte en soleado, por hacerme reír. A **M<sup>a</sup> José Varas Muriel** por, además de darme ánimos, enseñarme a manejar el microscopio de fluorescencia y la mecánica de las sesiones de microscopía electrónica y microsonda. A **César Chenel Ramos** por haber sido mi compañero de congreso, por nuestras discusiones (siempre amigables) que en el fondo hacen la vida más interesante,

por haberme escuchado y haberme brindado ayuda y ánimos desde Holanda. A **M<sup>a</sup> Concepción López de Azcona** por haberme apoyado en un momento de crisis y a **Francisco Mingarro Martín** que aunque estuve poco tiempo con él siempre me transmitió su simpatía hacia mi y sus consejos.

Para realizar esta tesis ha sido necesario realizar una exhaustiva labor de documentación en la que han colaborado siempre de muy buen grado **Rosario Ojeda y María Victoria Romero** bibliotecarias, respectivamente, del antiguo Instituto de Geología Económica y de la Facultad de Ciencias Geológicas. A **Lucia Toniolo** del Politecnico de Milano por proporcionarnos el libro del II simposio internacional: "The oxalate films in the conservation of works of art". También han colaborado en el proceso de documentación **Luisa Alcázar** de la Oficina de Turismo de Cifuentes y **Enrique Díaz** también de Cifuentes, y **Jesús Pilar Sobejano**, técnico de turismo del Ayuntamiento de Cigales. Así mismo, agradecer a los **monjes del Monasterio de Santa María de La Vid** las facilidades proporcionadas para consultar el Archivo del Monasterio.

También expresar mi agradecimiento a los miembros del taller de preparación de muestras (**Pedro Lozano, Carmen Valdehita, Mariam Barajas**) y particularmente a **Mariam** por enseñarme junto con Elena a preparar las láminas delgadas y por haberme recibido siempre con una sonrisa.

A los técnicos que han colaborado con la Difracción de Rayos X, **Miguel Juanco** del antiguo Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM), **Iván Serrano** del Instituto de Geociencias (CSIC-UCM) y **Julián Velázquez** del Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la UCM.

A **Eugenio Baldonado y Alfonso Rodríguez** del ICTS Centro Nacional de Microscopía, a **Andrés Amorós** de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (centro de microscopía) y **Fernando Pinto** del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC) por las agradables sesiones de microscopía electrónica y por los consejos y aportaciones realizadas basadas en sus años de experiencia y a **Alfredo Fernández** también del ICTS Centro Nacional de Microscopía por su apoyo con el uso de la microsonda electrónica.

A **Carmen Galindo** del departamento de Petrología y Geoquímica de la UCM y a los miembros del Centro de Asistencia a la Investigación de Geocronología y Geoquímica Isotópica de esta misma Universidad por dejarme el instrumental necesario, bombas PTFE, para realizar la digestión química de mis muestras.

A **Carlos Pero Padre** por asesorarme con las muestras de rudistas.

A **Asunción de los Ríos** y **Carmen Ascaso** del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC) por su colaboración y asesoramiento en el estudio biológico de las muestras.

A **Paula Carmona Quiroga** del Instituto de ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) y a **Lucia Toniolo** del Politecnico de Milano y **Antonio Sansonetti** del Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (CNR) por su colaboración en el estudio de FT-IR.

A **Blanca Gómez Tubio**, **Inés Ortega Feliú** y **Miguel Ángel Respaldiza** del Centro nacional de Aceleradores (CSIC-Universidad de Sevilla) por permitirme utilizar el equipo EDXRF y ayudarme y asesorarme en su uso.

A **Juan Carlos Cañaveras** por aceptar mi estancia en la Universidad de Alicante y a todos los miembros del laboratorio de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante (**M<sup>a</sup> Ángeles García del Cura**, **David Benavente**, **Ana Bernabeu**, **Javier Martínez**, **Nora Cueto** y **Salvador Ordóñez**) por hacerme la estancia muy agradable y hacerme sentir desde el primer día que había estado trabajando con ellos desde siempre. En especial, me gustaría agradecer a **M<sup>a</sup> Ángeles García del Cura** su ayuda con las descripciones petrográficas.

También quisiera agradecer a tres miembros del Departamento de Mineralogía de la UCM, a **Lourdes Fernández** por indicarme bibliografía en los primeros estadios de mi investigación y por su ayuda al resolverme dudas del doctorado, a **Sol López** por ayudarme a resolver las fechas de presentación del DEA y a **José Manuel Astilleros** por su ayuda con la tramitación del doctorado.

I am also very thankful with **Demetrios Anglos** who was my mentor during my fellowship in the Institute of Electronic Structure and Laser (IESL) of the Foundation for Research and Technology (FORTH), Heraklion, Greece, and with whom was a pleasure to work with. I would like also to thank the colleagues I met there: **Anastasia Giakoumaki** and **Alina Melessanaki** for the work we did together, **Vivi Pouli** for being so kind and always helpful and **Costas Fotakis** for being so kind with me. Thanks also to **Maria**, **Andreas**, **Andreas Kolloch**, **Eric**, **Vassilis**, **Alrick**, and **Dirk de Brouwere**.

I would like also to thank to **Austin Nevin** and **Elsa Tsiranidou** for their close friendship during my stay in Greece. I hope the friendship will last forever.

También me gustaría agradecer a **Esther Rebollar** del Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC-UCM) y **Luis Rubio Lago** de la UCM, que aunque españoles los traté muchísimo durante mi estancia en Grecia. A **Luis** me gustaría agradecerle el haber sido mi conexión española en Grecia y el haberme sabido escuchar, y a **Esther** el haber estado siempre cuando la necesité, tanto en Grecia como en España, y el haberme ayudado a

traducir la terminología láser al español. También agradecer a **Marta Castillejo** del Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC-UCM) nuestras agradables conversaciones tanto en Grecia como en los congresos.

El periodo de realización de la tesis también ha sido crucial para adquirir experiencia como docente por eso quiero agradecer especialmente a **José Andrés de la Peña** y a **Rafaela Marfil Pérez** por haberme permitido impartir clases de prácticas junto a ellos y por tratarme siempre con tanto cariño.

Por último, agradecer a aquellas personas, además de algunas de las ya mencionadas, que me han ayudado a levantar el ánimo tanto de forma física, como espiritual, a **Paco Rodríguez 'Caracuel'**, a los **médicos y enfermeras del Hospital Gregorio Marañón**, a **Manuel García**, a **José Luis y Rosi** y a los **miembros del Club Abismo**. ¡¡Muchas gracias!!

**Deseo que no haya quedado nadie fuera de estos agradecimientos, pero tras un proceso de varios años de duración alguien se puede haber quedado en el tintero, si ese fuera el caso espero acepte mis disculpas y sepa reconocer mi más sincero agradecimiento.**





## ÍNDICE

|  |              |
|--|--------------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN / INTRODUCTION</b>  | <b>21/25</b> |
| <b>2. OBJETIVOS / OBJECTIVES</b>   | <b>29/31</b> |
| <b>3. ANTECEDENTES</b>   | <b>33</b>    |
| <b>3.1 PÁTINA: la terminología</b>   | <b>34</b>    |
| <b>3.2 El color</b>  | <b>52</b>    |
| <b>3.3 La mineralogía</b>  | <b>67</b>    |
| <b>3.4 Las características microscópicas</b>                                     | <b>86</b>    |
| <b>3.5 El origen</b>   | <b>112</b>   |
| <b>4. PARTE I. CARACTERIZACIÓN DE PÁTINAS HISTÓRICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA</b> |              |
| <b>4.1 METODOLOGÍA</b>   | <b>119</b>   |
| <b>4.1.1 Selección de edificios y toma de muestras</b>                           | <b>119</b>   |
| <b>4.1.2 Determinación de los parámetros cromáticos</b>                          | <b>122</b>   |
| <b>4.1.3 Microscopia óptica de luz transmitida</b>                               | <b>123</b>   |
| <b>4.1.4 Microscopia de fluorescencia</b>  | <b>125</b>   |
| <b>4.1.5 Microscopia electrónica de barrido</b>                                  | <b>126</b>   |
| <b>4.1.6 Microsonda electrónica</b>  | <b>128</b>   |
| <b>4.1.7 Difracción de Rayos X</b>   | <b>129</b>   |
| <b>4.1.8 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier</b>           | <b>130</b>   |

|               |  |            |
|---------------|--|------------|
| <b>4.1.9</b>  | <b>Cromatografía iónica</b>  | <b>130</b> |
| 4.1.9.a       | Características generales de la técnica  | 130        |
| 4.1.9.b       | Estudio llevado a cabo para su utilización en el análisis de<br>pátinas históricas                     | 132        |
| <b>4.1.10</b> | <b>Fluorescencia de Rayos X portátil</b>   | <b>138</b> |
| 4.1.10.a      | Características generales de la técnica  | 138        |
| 4.1.10.b      | Estudio llevado a cabo para su utilización en el análisis de<br>pátinas históricas                     | 140        |
| <b>4.1.11</b> | <b>Espectroscopia de ruptura inducida por láser:<br/>“Laser Induced Breakdown Spectroscopy” (LIBS)</b> | <b>143</b> |
| <b>4.2</b>    | <b>RESULTADOS DE LA PARTE I</b>  | <b>149</b> |
| <b>4.2.1</b>  | <b>Pátinas de Aranda de Duero (Burgos)</b>   | <b>149</b> |
| 4.2.1.a       | Localización e historia. Contexto  | 149        |
| 4.2.1.b       | Descripción de las pátinas y el sustrato pétreo  | 151        |
| <b>4.2.2</b>  | <b>Pátinas de Peñaranda de Duero (Burgos)</b>  | <b>165</b> |
| 4.2.2.a       | Localización e historia. Contexto  | 165        |
| 4.2.2.b       | Descripción de las pátinas y el sustrato pétreo  | 166        |
| <b>4.2.3</b>  | <b>Pátinas de Covarrubias (Burgos)</b>   | <b>179</b> |
| 4.2.3.a       | Localización e historia. Contexto  | 179        |
| 4.2.3.b       | Descripción de las pátinas y el sustrato pétreo  | 180        |
| <b>4.2.4</b>  | <b>Pátinas de Lerma (Burgos)</b>   | <b>193</b> |
| 4.2.4.a       | Localización e historia. Contexto  | 193        |
| 4.2.4.b       | Descripción de las pátinas y el sustrato pétreo  | 197        |

|               |   |            |
|---------------|---|------------|
| <b>4.2.5</b>  | <b>Pátinas de Hortigüela (Burgos)</b>                 | <b>221</b> |
| 4.2.5.a       | Localización e historia. Contexto                     | 221        |
| 4.2.5.b       | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 222        |
| <b>4.2.6</b>  | <b>Pátinas de Santo Domingo de Silos (Burgos)</b>     | <b>233</b> |
| 4.2.6.a       | Localización e historia                               | 233        |
| 4.2.6.b       | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 237        |
| <b>4.2.7</b>  | <b>Pátinas de La Vid (Burgos)</b>                     | <b>245</b> |
| 4.2.7.a       | Localización e historia. Contexto                     | 245        |
| 4.2.7.b       | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 250        |
| <b>4.2.8</b>  | <b>Pátinas muestreadas en Cifuentes (Guadalajara)</b> | <b>289</b> |
| 4.2.8.a       | Localización e historia. Contexto                     | 289        |
| 4.2.8.b       | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 292        |
| <b>4.2.9</b>  | <b>Pátinas de Guadalajara (Guadalajara)</b>           | <b>309</b> |
| 4.2.9.a       | Localización e historia. Contexto                     | 309        |
| 4.2.9.b       | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 317        |
| <b>4.2.10</b> | <b>Pátinas de Ciudad Rodrigo (Salamanca)</b>          | <b>327</b> |
| 4.2.10.a      | Localización e historia. Contexto                     | 327        |
| 4.2.10.b      | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 332        |
| <b>4.2.11</b> | <b>Pátinas de Cigales (Valladolid)</b>                | <b>353</b> |
| 4.2.11.a      | Localización e historia. Contexto                     | 353        |
| 4.2.11.b      | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo      | 356        |

|               |  |            |
|---------------|--|------------|
| <b>4.2.12</b> | <b>Pátinas de Lisboa (Portugal)</b>              | <b>367</b> |
| 4.2.12.a      | Localización e historia. Contexto                | 367        |
| 4.2.12.b      | Descripción de las pátinas y el substrato pétreo | 370        |

## **5. PARTE II. DISEÑO DE PÁTINAS: EFECTIVIDAD Y DURABILIDAD**

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>5.1</b> | <b>METODOLOGÍA</b>  | <b>381</b> |
| 5.1.1      | Recopilación bibliográfica y tecnológica de antiguas y modernas elaboraciones utilizadas en el recubrimiento de la piedra | 381        |
| 5.1.2      | Diseño experimental   | 397        |
| 5.1.3      | Técnicas utilizadas para la caracterización   | 406        |
| 5.1.4      | Técnicas utilizadas para la evaluación de su efectividad y durabilidad  | 406        |
| 5.1.4.a    | Ensayo del ángulo de contacto dinámico  | 407        |
| 5.1.4.b    | Ensayo de absorción de la gota de agua  | 410        |
| <b>5.2</b> | <b>RESULTADOS DE LA PARTE II</b>  | <b>413</b> |
| 5.2.1      | Caracterización general de las preparaciones elaboradas   | 413        |
| 5.2.2      | Evaluación de su efectividad y durabilidad  | 435        |
| 5.2.3      | Caracterización específica de las preparaciones seleccionadas   | 440        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>                    | <b>451</b> |
| 6.1 Color  | 451        |
| 6.2 Mineralogía                                      | 469        |
| 6.3 Características microscópicas                    | 480        |
| 6.4 Evaluación de técnicas portátiles (EDXRF y LIBS) | 496        |
| 6.5 Diseño de pátinas: efectividad y durabilidad     | 509        |
| 6.6 Origen   | 511        |
| 6.7 Terminología                                     | 525        |

## **7. RESUMEN Y CONCLUSIONES / SUMMARY AND CONCLUSIONS** 529/545

|                    |            |
|--------------------|------------|
| <b>REFERENCIAS</b> | <b>561</b> |
|--------------------|------------|

## **ANEXOS**

**ANEXO I:** Recopilación de la mineralogía existente en las pátinas de oxalatos y/o fosfatos cálcicos estudiadas en distintos monumentos históricos  
**p. 609**

**ANEXO II:** Relación de descripciones microscópicas llevadas a cabo por los autores no citados expresamente en el apartado 3.4  
**p. 633**

### **ANEXO III**

**Anexo III.a:** Recopilación de las hipótesis sobre el **origen de las pátinas** estudiadas por diversos autores, así como las evidencias utilizadas para plantear o sostener la hipótesis  
**p. 655**

**Anexo III.b:** Recopilación de las hipótesis sobre **el origen de los componentes minerales** de las pátinas estudiadas por diversos autores, así como las evidencias utilizadas para plantear o sostener la hipótesis  
**p. 723**

**Anexo III.c:** Recopilación de las hipótesis sobre **el origen de los principales elementos químicos** de las pátinas estudiadas por diversos autores, así como las evidencias utilizadas para plantear o sostener la hipótesis  
**p. 803**

**ANEXO IV:** Resumen en inglés/ English summary. Art. 10.2, normativa de desarrollo del real decreto 99/2011, de 28 de enero que regula los estudios de doctorado en la Universidad Complutense de Madrid. BOUC nº14, 21/12/2012.  
**p. 827**





## 1. INTRODUCCIÓN

Tal y como el título señala la tesis versa sobre el estudio de pátinas sobre piedra de los monumentos de la Península Ibérica, pero el término pátina tiene un significado muy amplio por lo que es necesario precisar que se trata de pátinas que presentan como característica común la presencia de oxalatos cálcicos o, como se desarrollará a lo largo de la tesis, la presencia de fosfatos cálcicos. A lo largo del tiempo, para describir este tipo de pátinas, se han utilizado diversos términos e igualmente al término pátina se le han dado diferentes acepciones por lo que se ha considerado incluir en los antecedentes un apartado dedicado a este tema. En todo caso y para evitar una terminología que pueda llevar a confusión en esta tesis se utilizará el término pátina “sensu lato”.

Como toda tesis, este trabajo presenta una parte dedicada a los antecedentes pero hay que señalar que en este caso, estos son bastante detallados. La decisión de elaborar los antecedentes de este modo ha sido consecuencia de la experiencia adquirida en los años de su realización, ya que en las distintas reuniones, congresos, seminarios y mesas redondas en los que se ha tenido la oportunidad de presentar resultados parciales de la tesis a una audiencia variada, geólogos, químicos, arquitectos, restauradores, historiadores, etc., ha salido a colación, por una parte la falta de acceso de determinados expertos a información a la que sí tenemos acceso los miembros de la comunidad científica, y por otra parte la necesidad de hacer un estudio comparativo global para entender mejor los posibles tipos de pátinas y su origen. Al tratarse de la primera tesis dedicada íntegramente a este tema y haber recopilado la mayor parte de la bibliografía escrita hasta el momento, parecía congruente hacer un resumen de la misma que sirviera de referencia a posteriores investigadores o expertos en la materia proporcionándoles así más tiempo para avanzar en el estado de la ciencia, en el caso de los investigadores, y una base de datos de rápida consulta a los expertos en restauración. Se ha intentado agrupar los antecedentes en función de distintas temáticas (terminología, mineralogía, microscopía y origen) para evitar así una sucesión cronológica de las investigaciones. Así mismo gran cantidad de la información se ha agrupado en tablas en los anexos finales para facilitar la agilidad en la lectura.

La tesis se desarrolla en dos partes claramente diferenciadas: en la primera parte se analizan muestras tomadas de distintos monumentos de la Península Ibérica con el propósito de determinar su color y sus características, químicas (composición elemental), mineralógicas (componentes minerales) y microestratigráficas (descripciones realizadas con el microscopio petrográfico, el microscopio electrónico de barrido y la microsonda electrónica) y de este modo poder hacer una comparativa de los resultados obtenidos, teniendo en cuenta las características de la pátina y las del substrato pétreo sobre el que se hallaban, pero también teniendo en cuenta la historia de los edificios de donde fueron tomadas, es decir su localización, sus arquitectos o maestros de obras, la orientación de las fachadas, la época constructiva de los distintos elementos del edificio donde se tomaron las muestras o los nobles o señores que ordenaron construirlo con el fin de distinguir si hubo una relación geográfica o temporal. Por ello ha sido necesario introducir al comienzo de cada subcapítulo de resultados un breve contexto histórico de la localidad donde se emplazan los monumentos de estudio y de los edificios de donde se tomaron muestras. Datos que se han obtenido de distintas fuentes como archivos de Monasterios, Oficinas de Turismo o del Archivo Histórico Nacional y que no ha resultado siempre satisfactoria debido a la gran pérdida documental que se produjo en España como consecuencia de la desamortización de Mendizábal.

En esta parte también se han evaluado las posibilidades que ofrecen en el estudio de la pátina dos técnicas portátiles como son la Espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) portátil llevado a cabo en el Centro Nacional de Aceleradores (CSIC) y la Espectroscopía de Ruptura Inducida por Láser (LIBS) llevada a cabo en el Institute of Electronic Structure and Laser (IESL) of the Foundation for Research and Technology (FORTH), Heraklion, Grecia. Estas técnicas además ofrecen la ventaja de ser no destructivas (EDXRF) o mínimamente destructivas (LIBS). En los subcapítulos de resultados se muestran los resultados obtenidos para cada muestra mientras que en el subcapítulo de discusión, la comparación de los distintos resultados así como la valoración de las técnicas. También se ha optimizado la metodología para la disolución de las muestras y su posterior análisis mediante cromatografía iónica pero debido a la estructura de la tesis los resultados de esta optimización se han incluido en el capítulo de metodología mientras que los resultados de los análisis de las muestras en los correspondientes subcapítulos de resultados.

La segunda parte consiste en la realización de una serie de mezclas y aplicaciones para tratar de recuperar la técnica con la que se realizaron las pátinas. Al realizar esta parte se está asumiendo el origen artificial de la pátina, a pesar de ser, como se enumera a continuación, uno de los objetivos de la tesis el determinar si las pátinas muestreadas presentaban un origen artificial o natural. Se optó por esta opción porque gran parte de la bibliografía más reciente consultada apoyaba el origen artificial. En la discusión de resultados se interpreta la mayoría de las pátinas estudiadas como artificiales pero de algunas se sugiere un posible origen natural por lo que nunca se debe obviar este objetivo en un estudio de pátinas. Pero retomando el tema de la segunda parte, éste se realizó consultando diversa informaciones que versaban sobre la recuperación de técnicas de pintura antigua, muchas de ellas encontradas en Internet que aunque no sea una fuente científica si sirvieron de base para elaborar algunas de las mezclas por lo que han quedado reflejadas en la metodología de este apartado y también se tomaron en cuenta investigaciones previas realizadas por otros autores. Para evaluar los resultados se utilizó parte de la metodología utilizada en el apartado anterior (espectrofotometría, microscopía y difracción de rayos X) pero también metodología como, por ejemplo, la determinación del ángulo de contacto dinámico o el ensayo de absorción de la gota de agua, encaminada a establecer la efectividad y durabilidad de las muestras para lo que se caracterizaron nada más aplicarse las mezclas y al año de haber sido expuestas a la intemperie.

En el capítulo de discusión se comparan los resultados, entre sí, agrupándolos según la metodología empleada, es decir, color, mineralogía y microscopía; también se debate sobre el origen de la pátina teniendo en cuenta tanto los resultados de la primera parte como los resultados obtenidos en la segunda parte relativa a las mezclas aplicadas con el objetivo de recuperar la técnica y, además, se establece una comparativa entre los resultados obtenidos y los ya existentes en otras partes del mundo donde este tipo de pátina ha sido extensamente estudiada como es en Italia y Grecia. Igualmente se valoran las técnicas no destructivas y portátiles y se discute sobre el establecimiento de una nueva terminología más específica en función de la discusión de resultados.



## 1. INTRODUCTION

True to its title, this dissertation deals with the patinas used to protect and embellish monumental stone on the Iberian Peninsula. Since, however, the term “patina” can be defined very broadly, some clarification is in order: here it is used to mean patinas containing calcium oxalates or, as discussed throughout the thesis, calcium phosphates. Inasmuch as a number of terms have been coined over the years to describe such patinas and the word itself has been interpreted in different ways, this issue is addressed in the background discussion. To prevent terminological confusion in this dissertation, be it said that here patina should be construed in the broadest sense of the word.

The background introduction to this thesis is rather more detailed than is often the case in studies of this nature. The decision to go into such depth stemmed from the experience acquired as the research was being conducted. The meetings, congresses, seminars and round tables where the partial results were presented to experts from a wide variety of disciplines -geologists, chemists, architects, restorers and historians- revealed, on the one hand, the inaccessibility for some of them to the information available to the scientific community, and on the other, the need for a global comparative study to attain a fuller understanding of the possible types of patinas and their origins. As this was to be the first dissertation devoted entirely to the subject, it entailed compiling most of the literature published to date. Summarising the information gathered was believed to be an exercise that would prove useful to subsequent researchers and restorers, for it would leave the former more time to advance in the study of the science *per se*, and provide the latter with a database for quick and easy reference. This background information is grouped by subject area (terminology, mineralogy, microscopy and origin), rather than by research chronology and much of the data has been tabled in annexes to enhance the readability of the text.

The dissertation is divided into two clearly distinguishable parts. In the first the characteristics of the samples taken from monuments on the Iberian Peninsula were determined based on chromatic, chemical (elemental composition), mineralogical (mineral constituents) and microstratigraphic (descriptions based on petrographic or scanning electron microscopy or electron microprobe) analyses. These data on the

characteristics of the patina and its stone substrate were then used to compare the findings, in conjunction with information on the history of the buildings where they were taken. Location, the names of the architects or master builders, façade orientation, date of construction of the buildings or elements from which the samples were extracted, and the names of the commissioning noblemen or lords were researched to draw possible place- or time-based relationships. As a result, the beginning of each sub-chapter on results includes a brief history of the location of the monuments studied and the buildings from which the samples were taken. These data were gathered from monastic archives, tourist bureaus or the National Historic Archive, sources that were not always fully satisfactory due to the enormous volume of documents lost during the forced sale of church property in mid-nineteenth century Spain, known as “Mendizábal’s expropriation”.

This section also assesses the potential of two portable techniques for studying patinas, namely energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, conducted at the National Acceleration Centre (a Spanish National Research Council body), and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), conducted at the Foundation for Research and Technology’s (FORTH) Institute of Electronic Structure and Laser (technology) (IESL) located at Heraklion, Greece. The additional advantage of these techniques is that they are non- (EDXRF) or only minimally (LIBS) destructive. The findings for each sample are set out in the respective sub-chapters, while the data are compared and the techniques used assessed in the discussion. Ion chromatography techniques for dissolving the samples for subsequent analysis were optimised. In light of the structure of the dissertation, the results of this optimisation are included in the chapter on methodology, while the analytical findings are listed in the sub-chapters containing the results.

The second part consisted of attempts to recover the technique used to prepare the original patinas. Although one of the aims of the dissertation, listed below, was to determine whether the patinas were artificial or natural, the underlying assumption in such attempts was that the patinas were in fact artificial. This approach was adopted in light of the support for an artificial origin found in a substantial share of the most recent literature reviewed. Moreover, the findings ultimately revealed that most of the patinas studied were artificial. Nonetheless, inasmuch as the possibility of a natural origin is suggested in some cases, this is an issue that should never be neglected in patina studies.

The second part of the study, then, involved reviewing information on ancient painting techniques, much of which was found on the Internet. Although this is certainly not a scientific source, the data gathered served as a basis for formulating some of the substances prepared, and are consequently described in the respective methodological discussion. Prior research conducted by other authors was also taken into consideration. The findings were evaluated in part with the methodology listed in the preceding item (spectrophotometry, microscopy and X-ray diffraction), but also with other techniques to establish sample effectiveness and durability, such as dynamic contact angle or the droplet absorption test. The preparations were characterised both immediately upon application and after a full year of exposure to the elements.

The results obtained were grouped by methodology, i.e., colour, mineralogical and microscopic analysis, and compared in the discussion. That chapter of the dissertation also addresses the origin of the patinas based both on the findings of the first part of the research and the results of applying the substances prepared in the second. The data gathered in the present study were also compared to the results reported for other parts of the world such as Italy and Greece where this type of patina has been widely explored. The non-destructive portable techniques used were likewise assessed and on the grounds of the results, the establishment of a new, more specific terminology is put forward.





## 2. OBJETIVOS

- ❖ Recopilación de los antecedentes para facilitar la posterior comparación y discusión.
- ❖ Caracterización de pátinas de monumentos históricos de la Península Ibérica determinando tanto su composición elemental como mineralógica así como sus características microestratigráficas y su color.
- ❖ Comparación de los resultados en función de las características del edificio y su contexto.
- ❖ Comparación de los resultados con resultados obtenidos por otros autores, en España pero también en Italia y Grecia.
- ❖ Determinación de su origen.
- ❖ Valoración de las técnicas portátiles LIBS Y EDXRF en la caracterización de las pátinas.
- ❖ Optimización de otros métodos de análisis como la cromatografía iónica.
- ❖ Recuperación de la posible técnica utilizada para la preparación de las mismas.



## 2. OBJECTIVES

The objectives pursued in this research include:

- ❖ compilation of background information for subsequent comparison and discussion
- ❖ characterisation of historic patinas on the Iberian Peninsula, determining both their elemental and mineralogical composition as well as their microstratigraphic and chromatic properties
- ❖ comparison of the results against the backdrop of building features and context
- ❖ comparison of the findings to the results of other studies conducted in Spain, Italy and Greece
- ❖ determination of the origin of the patinas studied
- ❖ assessment of portable LIBS and EDXRF techniques for characterising patinas
- ❖ optimisation of other analytical methods such as ion chromatography
- ❖ recovery of the technique possibly used to prepare the patinas.



### 3. ANTECEDENTES

Durante el desarrollo de esta tesis se ha asistido a diversos cursos, conferencias y encuentros enmarcados dentro de un ambiente multidisciplinar en el que no sólo se encontraban geólogos sino distintos profesionales relacionados con el mundo de la restauración (desde restauradores y conservadores pasando por arquitectos, arqueólogos, historiadores, historiadores del arte, químicos, físicos, biólogos y geólogos) que indicaban la necesidad de hacer una recopilación con lo que hasta ahora se conocía sobre las pátinas. Por un lado, y a pesar del avance de las publicaciones “on line”, algunos de estos profesionales no tienen un acceso abierto a publicaciones relativas a este tema, por otro lado algunas de estas publicaciones editadas en congresos no están del todo accesibles pudiéndose, aún así, obtener mediante préstamos interbibliotecarios. Además, en muchas ocasiones el tema de las pátinas se ha tratado dentro de trabajos más amplios como el estudio de restauración integral de un edificio o con el objetivo de determinar el origen de uno de los componentes, normalmente el oxalato de calcio, y no de la pátina en global. También, y como apunta **Droghini et al. (2009)** no se han estudiado suficientemente algunos aspectos de las pátinas como su posible edad o su distribución. Ya, en 1996, en la segunda conferencia realizada en Milán sobre las películas de oxalato en la conservación de obras de arte, **Chiari (1996)** apuntaba que con el objetivo de probar estadísticamente algunas de las hipótesis de trabajo que se formulaban basándose en observaciones esporádicas, se debería poder comparar una mayor población de resultados, a ser posible que provinieran de diferentes contextos. Por su parte, **Beloyannis y Mirtsou (1996)** afirman en sus conclusiones que sus resultados deberían ser comparados con otros monumentos de época romana y medieval. Es por ello que, al tratarse de una tesis dedicada íntegramente a este tipo de recubrimientos se decidió realizar unos antecedentes en los que se recogiera la mayor información posible que sobre este tema se hubiese publicado. Con el fin de evitar una simple sucesión de resúmenes de publicaciones y para facilitar la posterior discusión, estos antecedentes se han realizado agrupando temáticas como el color, la composición mineralógica, las descripciones con las distintas técnicas microscópicas y las distintas teorías sobre el origen. Sin embargo, se ha tenido en cuenta que unos antecedentes demasiado largos podrían ser excesivos para un trabajo original de investigación, así en algunos de estos apartados se han realizado una serie de tablas, que se incorporan en los

anexos, para que cualquier persona pueda acceder de forma rápida a la información allí sintetizada, y se ha resumido la información más relevante en los antecedentes para así facilitar la lectura. No se pretende recoger toda la información existente ya que siempre hay algunas puntualizaciones de cada trabajo o autor que no se pueden agrupar dentro de los apartados seleccionados, queda ya en manos del lector o investigador buscar la publicación concreta que más le interese. Pero sí se pretende tener un compendio de lugares donde se han encontrado las pátinas, la descripción de las mismas y de las teorías sobre su origen que permita a futuros investigadores mejorar su capacidad y rapidez de búsqueda. Se han manejado datos de distintos artículos, en distintos idiomas (italiano, inglés, español) intentando en todo momento transcribir con rigor lo que los autores indicaban, aún así el hecho de realizar agrupaciones, muchas veces en un orden distinto del artículo original, podría haber producido algún error de transcripción que se espera sea el mínimo. Se ha intentado reunir toda la bibliografía referente al tema, aunque con toda seguridad habrá documentos que no se hayan incluido. Por último indicar que en esta recopilación y en las tablas o anexos no están incluidas las referencias a los artículos publicados como consecuencia de los resultados de esta tesis. Estos artículos se pueden encontrar al final de las referencias en el apartado titulado: artículos publicados a partir de esta tesis doctoral.

### **3.1 PÁTINA: la terminología**

El término pátina tiene múltiples acepciones que han evolucionado a lo largo de la historia y del área de conocimiento. Por ello se hace necesario comenzar los antecedentes haciendo referencia al término, a sus usos y a las posibles palabras utilizadas con el fin de designar estas mismas acepciones.

**Barros García (2001)** hace un buen resumen de la problemática del término señalando que:

“La definición del término pátina es uno de los problemas más complejos de cuantos pueden hallarse en el campo del léxico vinculado al mundo del arte. Las definiciones más usuales son sumamente ambiguas e imprecisas y únicamente sugieren la idea de una alteración cromática y una vinculación del fenómeno al envejecimiento de la obra”.

También indica que en su forma más sintética el resultado obtenido se presenta como vago y si se intenta concretar el término a un nivel físico la definición resultante abarca un campo demasiado amplio para poder resultar operativa siendo el resultado en todas las ocasiones insatisfactorio. Además, apunta:

“Uno de los principales problemas aparece al intentar decidir si sólo puede aplicarse este término al resultado del proceso de envejecimiento de los materiales originales o si puede aplicarse también a otros materiales depositados con posterioridad. Para mayor dificultad, el mismo término es empleado tanto si el fenómeno se produce de forma natural como si se trata de una imitación artificial.”

Así, en su trabajo **Barros García (2001)** indica que existen tres planteamientos diferenciados, la visión estética que se apoya en la visión romántica de los efectos del tiempo sobre la obra de arte, la visión objetiva en la que: *“el término pátina sólo es aceptado cuando se identifica con las alteraciones irreversibles de la obra, aquellas transformaciones inherentes a los propios elementos constructivos. Así, lo que se denominaría de forma legítima pátina en pintura sería la alteración causada por el tiempo en la propia capa pictórica: alteraciones cromáticas, incremento de la transparencia, cuarteado...; en ningún caso el barniz o cualquier otro estrato superficial.”*, y, el tercer planteamiento se refiere a la visión crítica, que se trata de una síntesis de las dos anteriores aceptándose el valor expresivo, estético e histórico de la visión estética y de la visión objetiva, la aceptación de que los “sedimentos” pueden no tener ninguna relación con la definición formal de la obra, y que incluso pueden alterarla negativamente. Así pues el planteamiento crítico extiende el concepto a: *“los sedimentos que enriquecen el significado histórico de la obra, que están entrelazados en la construcción estética o que colaboran decisivamente en la comprensión de la imagen”*.

Partiendo de la base de lo complejo del término se exponen a continuación distintas descripciones y consideraciones de la palabra pátina que se han realizado a lo largo de la historia tanto en el campo artístico así como en el geológico.

Si se consulta el Diccionario de la Real Academia Española (RAE) pátina se describe como:

**Pátina.** (Del lat. *patīna*, plato, por el barniz de que están revestidos los platos antiguos).



1. f. Especie de barniz duro, de color aceitunado y reluciente, que por la acción de la humedad se forma en los objetos antiguos de bronce.
2. f. Tono sentado y suave que da el tiempo a las pinturas al óleo y a otros objetos antiguos.
3. f. Este mismo tono obtenido artificialmente.
4. f. Carácter indefinible que con el tiempo adquieren ciertas cosas.

No es la primera vez que se recurre al diccionario, en Italia, país en el que se lleva años estudiando este tema, **Bonsanti (2004)** realiza una breve introducción filológica del término pátina en la que indica que en el Devoto-Oli<sup>1</sup> “patina” se deriva del término del latín “patena”, que quiere decir sartén (en italiano “padella”), de aquí el término genérico “contenitore” (contenedor) y de aquí “rivestimento” (revestimiento), lo que le parece un poco cogido por los pelos (literalmente “mi sembra un po’ tirata per i capelli”). Continuando con su introducción filológica añade que **Mascciota (1967)** pasa directamente de “padella” a “piatto per le vernice” (plato para el barniz) y **Battisti y Alessio (1954)** menciona un antiguo término italiano “patena” que significa un barniz oscuro brillante aplicado a zapatos y botas, comenzando aquí a acercarse al significado actual. En el caso que ocupa su trabajo, “patina” se refiere a revestimientos o aplicación de barnices (“verniciature”), esto es, estratos aplicados artificialmente sobre la superficie de un objeto.

Como se observa este autor da su propia definición de lo que el término pátina significa en su caso, siendo esto algo que se ha venido haciendo a lo largo del tiempo. **Bonsanti (2004)** señala que varios autores han referido que el uso más antiguo del término en el mundo del arte es el registrado por Baldinucci en 1681. Sin embargo él muestra una serie de citas previas en las que ya se utiliza el término pátina y que datan de un periodo de tiempo de unos 20 años antes de la referencia de Baldinucci, años en los que la utilización del término era frecuente:

- “la troppa freschezza del quadro abbia dato fastidio, perché in effetto quella patina che dà il tempo è una cosa che alletta assai, e dà una certa unione che piace.” Carta de Paolo del Sera a Leopoldo de Medici (1657). **Conti (1973)**, citado por **Bonsanti (2004)**.

---

<sup>1</sup> Devoto-Oli: diccionario de la lengua italiana. Il devoto-Oli. Vocabulario della lingua italiana

- “La patina del tempo fa do efeti  
I colori vien sempre più perfeti  
E in magior stima l’istessa fatura”

Carta del Navigar pittoresco de Marco Boschini (1660). **Conti (1973)**, citado por **Bonsanti (2004)**.

Y en la misma carta se lee:

“quando xe che ti laori  
a far patina sora sti colori...”

- Giulio Cesare Malvasia (1678) escribe de Guido Reni: “le sue opere acquistano, ingiallendosi quella biacca, e pigliando una certa patena che riduce il colore ad un vero e buon naturale.” **Conti (1973)**, citado por **Bonsanti (2004)**.

Posteriormente apunta que el uso del término se multiplica por lo que ya no hace una recopilación de citas al hacerse el término de uso corriente.

Por su parte, **Borrelli (2004)** indica que la palabra existe tanto en griego como en latín en diversas formas, patâne, pàtana, patàna (griego), pátena, patina (latín) pero con un significado diferente, el de plato, contenedor de un líquido. Con el paso del tiempo se produjo una sinécdoque, por la cual se pasó a nombrar el continente por el contenido, y una reducción del área semántica: el significado más amplio y genérico de líquido se eliminó e indicó la materia líquida que es un barniz protectorio (pátina artificial) y por extensión aquella veladura<sup>2</sup> superficial que puede tener un origen artificial o natural.

Actualmente dice que el término pátina indica fenómenos diversos y heterogéneos que se alejan de la definición referida a la pintura que aportaba Baldinucci, siendo más actual las definiciones de pátina en el Devoto-Oli: “veladura que se forma con el tiempo sobre los objetos, alterando el aspecto superficial” o “materiales que se aplican en capas delgadas superficiales” incluyendo en esta última definición también el concepto de veladura.

**Trovato (2002)** recoge distintas definiciones antiguas del término pátina mostrando entre ellas la de Baldinucci cuya definición se había ya mencionado en este texto pero que todavía no había sido expuesta. Estas definiciones son:

---

<sup>2</sup> Veladura (definición de la RAE): tinta transparente que se da para suavizar el tono de lo pintado.

- “Patena: Voce usata da’ pittori, e diconla altrimenti pelle, ed è quella universale scurità che il tempo fa apparire sopra le pitture, che anche talvolta le favorisce (Baldinucci 1681, p119.)” / \*Il “Vocabulario toscano dell’arte del disegno” sembra riecheggiato alla lettera in un pasì delle “Notizie dei professori del disegno: “Ebbe un particolare talento a far appaìre a stupore tutte quelle machie, e quella stessa pelle e patina (come dicono i pittori) che suol fare il tempo sopra l’antiche pitture” (Baldinucci 1772, XII, p. 49).”
- “Patina:[...] Si da pure volgarmente quel nome a quella bella vernice naturale che si forma colla ossidazione sulle medaglie e su di altri antichi, massime di rame e di bronzo. Il cav. Luigi Bossi ha scritto diffusamente sulle patine de bronzi antichi, in tempo che ancora non era introdotta la nuova chimica e la nuova nomenclatura[...], il Baldinucci nomina *patena* invece di *patina*, ed anche *pelle*, quella universale scurità che il tempo fa apparire sopra le pitture, che anche talvolta le favorisce; e quella voce dice usata dai pittori (Bossi 1821, s.v.).”
- “Patina antica: Velatura verdastra, costituita di ossido e d’idrocarbonato di rame che si produce a contatto dell’aria umida sugli oggetti formati con questo metallo, o di leghe, come i bronzi, che lo contengono (Lessona y Valle 1875-1883, p. 1089).”

**Krumbein (2003)** también aporta la definición de pátina como el oscurecimiento dependiente del tiempo de los frescos y pinturas al aceite de Filippo Baldinucci aunque indica que la primera definición clásica viene dada por el poeta veneciano **M. Boschini (1660)**:

“Tute le cose el tempo discoverzè;  
Questa xe cosa chiara e la savemo;  
Ma la pittura, contra lu medemo,  
D’un velo trasparente el la coverze,  
Come una verzenela Veneziana  
Che se sconde col velo de l’onor  
Per covrir de modestia un bel rossor  
Che la rende pudica, e sora humana  
Così intravien à la pitura  
**La Patina** del tempo fà do efeti,  
I colori vien sempre più perfeti,  
E in mazor stima l’istessa fatura.”

Indica además que en los siglos XVI y XVII la pátina naranja y amarilla sobre monumentos de mármol fue descrita, representada en pinturas y apreciada, y añade que en el siglo XVIII el término se aplicaba comúnmente a los cambios de color que ocurren en el bronce (“verdi di bronzo”<sup>3</sup>) y cobre, causado por la oxidación de los metales. Señala además que hoy en día el término pátina se usa en un sentido amplio, indicando

---

<sup>3</sup> En esta primera parte introductoria se han añadido entre paréntesis las palabras del idioma original para facilitar posteriores búsquedas bibliográficas de determinados temas.

todos los procesos conectados con el envejecimiento de las superficies de los objetos de arte y que **Brachert (1985)** -citado por **Krumbein (2003)**- ha definido todas las transformaciones de superficies (y formaciones de costras en ellas) de todo tipo de materiales usados en la producción de objetos artísticos como “pátina”. **Krumbein (2003)** utiliza el término pátina en referencia a dos tipos de cambios estéticos de las superficies de la roca: el desarrollo de costras que cubren la superficie de la piedra pigmentadas de forma brillante, y la pigmentación que se incorpora directamente en la fábrica de la capa superior de los cristales de la roca. Alteraciones químicas como la disolución de la superficie de la roca no están necesariamente conectadas con este fenómeno.

Por otra parte menciona que el término pátina a veces combinado o reemplazado por laca (“lacquer”), costra (“crust”), tono (“hue”) tiene una larga tradición y que sólo muy recientemente, los científicos modernos relacionados con el patrimonio físico, han adaptado todas las explicaciones anteriores a la definición omnimoda: “Pátina es la suma de los cambios texturales y materiales que ocurre en la zona de superficie de todos los materiales, especialmente en objetos del patrimonio cultural físico. Estos cambios están causados por envejecimiento, deterioro del material e impacto ambiental, incluyendo el ambiente biológico” (**Krumbein 1992 y 1993**, citado por **Krumbein, 2003**). Considera además que, ya que “patina” es obviamente el término más antiguo para los cambios en superficie de cualquier material que está expuesto al ambiente (atmósfera), todos los otros términos relacionados con cambios de superficie deberían de ir subordinados a este término. Estos términos son película de oxalato (“oxalate film/ pellicole ossalati”), laca (“lacquer”), costra (“crust”), depósito (“deposit”), karst, barniz de roca (“rock varnish”), microestromatolito (“micro-stromatolite”), eflorescencia (“efflorescence”), “pieles” de carbonato, yeso, hierro, manganeso, oxalato y sílice (“carbonate, gypsum, iron, manganese, oxalate and silica skins”) así como otras muchas descripciones de cambios superficiales medioambientalmente inducidos.

**Dornieden et al. (2000)** coinciden en esta última afirmación con **Krumbein (2003)** señalando que la pátina es uno de los términos históricos más antiguos para caracterizar los cambios cercanos a la superficie de los objetos de arte (**Boschini, 1660** y **Baldinucci, 1681**, citados por **Dornieden et al., 2000**) por lo que asignan prioridad a este término sobre otros, que caracterizan las interacciones entre la biota con substratos culturalmente importantes, como costra (“crust”), laca (“lacquer”), barniz de roca (“rock

varnish”) o de cualquier formación de barniz, depósito, “piel” de oxalato (“oxalate skin”), eflorescencia (“efflorescence”) u otros. Destacan la utilización del término biota, ya que estos autores consideran el origen de la pátina como natural y biológico por lo que en la descripción que aportan de ella este concepto está incluido; así, indican que se puede considerar la pátina como la suma de todos los cambios de la superficie de un objeto de arte siendo ésta la suma de todos los cambios de las capas superficiales de objetos de arte heredados de y sometidos a factores biológicos, relacionados con el sustrato y el medio ambiente. Este cambio en la superficie es un intercambio o biotransferencia de material y energía entre dos sistemas abiertos heterogéneos, el sustrato sólido (roca, hormigón, pintura mural, cristal, madera, cuero, pergamino, papel, etc.) y su ambiente (principalmente atmósfera y parcialmente, hidrosfera). El intercambio y biotransferencia están ciertamente influidos por la bioreceptividad de los materiales y sustratos en cuestión. La mutua interacción entre los componentes y procesos da a lugar a un cambio más o menos completo de los materiales iniciales en la frontera entre los dos sistemas. Este (bio-) proceso de transferencia podría paralizarse durante ciertos periodos de tiempo cuando las condiciones se aproximan al equilibrio (p. ej. a través de pátinas, costras). Sin embargo puede reanimarse el proceso si uno sólo de los componentes o procesos implicados cambia o es sometido a cambios.

**Dornieden et al. (2000)** señalan que Krumbein desarrolló la anterior descripción en 1966 (**Krumbein, 1966**) -citado por **Dordnieden et al. (2000)**- y que la modificó a lo largo del desarrollo del trabajo microbiológico en este campo siendo considerado el término pátina como omnímodo e incluyendo los impactos biológicos en 1993 (**Krumbein, 1993**, citado por **Dordnieden et al. 2000**). Igualmente apuntan a que el origen biológico de la pátina (también llamada “scialbatura”) en mármoles y piedras de construcción fue quizás introducido por primera vez por **Del Monte y Sabbioni (1987)** y señalan que en 1969, Krumbein (**Krumbein, 1969**) -citado por **Dordnieden et al. (2000)**- documentó influencias biológicas en la formación de un barniz (“varnish”) de la roca, un término que estos autores incluyen en el término omnímodo pátina.

Para **Dornieden et al. (2000)** una pátina puede aparecer por cambios en la morfología, la composición y los valores estéticos sobre o por debajo de la superficie original, expresándose con frecuencia los valores estéticos como cambios de las propiedades espectrales del material (teoría del color). Apuntan que alteración

(“weathering”) o corrosión (“corrosion”) no son términos satisfactorios para explicar la suma total de todos los procesos que ocurren entre los sustratos de arte y el ambiente.

Para estos autores la formación de la pátina o envejecimiento (“ageing”) describe el proceso de intercambio de materia y energía en un sistema espacio-tiempo casi irreversible separado por sistemas reversibles de espacio-tiempo en dos circunstancias:

1. la formación de la pátina cambia productos irreproducibles de un artista individual.
2. la formación de la pátina en casi todos los casos es un proceso biológico. Los procesos biológicos por tanto son considerados como irreversibles.

La formación de la pátina se produce como un intercambio entre dos sistemas abiertos, heterogéneos y dinámicos denominados:

1. el sustrato sólido (fundidos como vidrio, rocas como mármol, rocas artificiales como mortero, hormigón, fresco, materiales parcialmente orgánicos como marfil, pinturas y materiales puramente orgánicos como cera, tejido) y
2. el medioambiente (atmósfera interna y externa, agua, proximidad de diferentes materiales, etc.)

Una de las bases para indicar que la pátina casi siempre tiene un origen biológico es el trabajo de **Mellor de 1992** -citado por **Dordnieden et al. (2000)**- el cual manifiesta que cualquier cambio químico de un objeto en condiciones de superficie puede estar siempre influenciado por los cambios químicos acelerados o retardados por la interacción biológica.

**Garcia-Vallès et al. (1997)**, en la misma línea que los dos autores anteriores, apuntan que pátina es uno de los términos más antiguos y omnímodos en la terminología de los cambios superficiales de los materiales rocosos y recopilan bajo este nombre todos los procesos de envejecimiento que ocurren cerca, en y sobre la superficie original de un material rocoso, incluyendo películas (“films”), recubrimientos (“coatings”), depósitos externos (“external deposits”) y costras internas y externas (“external and internal crusts”). Indican que la pátina (capa coloreada) es un cambio estructural, textural o material de la zona de la roca cercana a la superficie o expuesta al clima, especialmente de materiales de edificios y monumentos y que, en el proceso total

de bio-deterioro o alteración, las pátinas suelen tener una masa neutra o están caracterizadas por un incremento de masa en la zona cercana a la superficie y que se pueden caracterizar por los cambios físicos, químicos y estéticos de los materiales originales en, sobre y bajo la superficie inicial.

Sin embargo, tras haber incluido costra como un término englobado por pátina, en el año 1998, **Garcia-Vallès et al. (1998)** describen la terminología que utilizan para referirse a los depósitos superficiales que estudian. Así, para ellos costra (“crust”) describe al depósito entero, siendo éste de diferente fábrica, color y composición a la roca del sustrato. La costra estaría constituida por varias capas o “pátinas” diferenciadas por color, microtextura o composición, y finalmente cada pátina exhibiría una textura microlaminada formada por varios niveles. En esta ocasión la palabra pátina es, por tanto, empleada para diferenciar varios niveles de lo que los autores llaman costra.

Para **Giamello et al. (2004)**, la pátina se presenta como un horizonte superficial complejo constituido de estratos o niveles combinados unos con otros a menudo con diferente significado (por ejemplo costras negras, películas de oxalato de calcio, fenómenos de oxidación y de sulfatación de la superficie lapídea, incrustaciones de naturaleza orgánica e inorgánica, etc.)

**Alessandrini (2005)**, señala que la discusión sobre la palabra “pátina” no es reciente sino que se ha producido durante dos siglos con fortuna diversa. Así recoge que al inicio del siglo XIX se encendió un debate tras las intensas operaciones de limpieza de superficies de valor histórico artístico que pusieron en evidencia la presencia difusa de una coloración amarillo-marrón a la que se le llamó “pátina” pero para cuyo origen no se pudo definir una teoría inequívoca. Continuando con esta disputa se llegó hasta hoy con la que debería ser, para esta autora, la definición más correcta y como tal universalmente aceptada: *“por «pátina» se entiende, en el sentido más amplio del término, y como ha afirmado no hace mucho tiempo Michele Cordaro, « una particular caracterización de la superficie de un artefacto de interés histórico, cultural, artístico, debida únicamente al proceso natural y normal de ajuste y modificación de los materiales constitutivos de la superficie sometidos por la interacción con los agentes externos característicos del ambiente en que se conserva, en particular la energía luminosa, el aire y sus componentes, la temperatura y la humedad que los caracterizan»”*. **Alessandrini (2005)** también indica que todos los que trabajan en el

campo de la conservación con un espíritu científico reconocen que se necesita una aclaración terminológica y distingue en el ámbito del término pátina tres realidades diversas: pátina propiamente dicha, alteración cromática y película. Estas se diferencian netamente por las características materiales y en consecuencia, por la génesis. Así, **Alessandrini (2005)** refiere la terminología de la “Comissione NorMaL” (**CNR-ICR, 1988**) relativa a las diversas formas de alteración macroscópicamente reconocibles:

- Pátina: “Alteración estrictamente limitada a aquellas modificaciones naturales de la superficie del material que no pueden conciliarse con fenómenos de degradación manifiestos y perceptibles como una variación del color originario del material. En el caso de alteraciones inducidas artificialmente se usará preferiblemente el término de pátina artificial.”

Apunta, **Alessandrini (2005)**, que el término como concepto de “nobleza” (se habla, de hecho, de pátina noble o natural), estaba empleado antiguamente para definir la espontánea modificación del color sufrida por una pintura con el transcurrir del tiempo; transfiriéndose sólo posteriormente a las superficies pétreas. A continuación define así mismo alteración cromática y película:

- Alteración cromática: “Alteración que se manifiesta a través de las variaciones de uno o más parámetros que definen el color: hue (tono), value (luminosidad) y croma (saturación). Puede manifestarse con morfologías diversas dependiendo de las condiciones y puede referirse a zonas amplias o localizadas”.

**Alessandrini (2005)** añade, aquí, que el fenómeno de la alteración cromática, caracterizado de absoluta irreversibilidad, es natural y espontáneo debido a las interacciones de parámetros ambientales, al entorno y a las características mineralógicas y químicas del material. Como ejemplos, señala el negro de Bérgamo, que por la foto-oxidación de la materia orgánica de su interior debido a la exposición a la intemperie sufre una alteración cromática pasando del negro al blanco, o la arenisca que por interacción con el oxígeno atmosférico y agua adquiere una coloración amarilla debida a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro.

- Película: “estrato superficial de sustancias coherentes y extrañas al material lapídeo. De un espesor muy reducido y que puede desprenderse del substrato, que en general se presenta íntegro.”

De este último término indica que se utiliza, en particular, en el ámbito de la problemática concerniente a la conservación de bienes de interés histórico-artístico-arquitectónico para definir películas (“films”), evidentes sobre la superficie,



caracterizados por la presencia de oxalato como componente principal. A estas películas, dice, se les llama actualmente, películas de oxalato. Posteriormente menciona que la película se encuentra sobre todo tipo de sustratos, pinturas murales, piedra, ladrillo, telas, etc.; y de entornos (urbano, urbano industrial, rural) y que se encuentra en superficies de pequeñas dimensiones o recubriendo amplias áreas, incluyendo pues dentro del término película de oxalato todas las apariciones de oxalato posibles.

También señala que algunos autores han usado el nombre de pátinas mediterráneas (**García-Valles et al., 1996a**) aunque en realidad estos autores mencionan, en este trabajo, de las capas encontradas en monumentos en clima mediterráneo sin dar nunca una denominación como tal de “pátina mediterránea”.

Aprovechando la mención realizada por **Alessandrini (2005)** a la “Comissione NorMaL” (**CNR-ICR, 1988**) se incluyen a continuación las definiciones originales, en italiano, de la Normal de los términos anteriormente citados y de otros dos que son el de “crosta” (costra) y el de “patina biologica” (pátina biológica).

- “Patina: Alterazione strettamente limitata a quelle modificazioni naturali della superficie dei materiali non collegabili a manifesti fenomeni di degradazione e percepibili come una variazione del colore originario del materiale. Nel caso de alterazioni indotte artificialmente si usa di preferenza il termine *patina artificiale*.”
- “Patina biologica: Strato sottile, morbido e omogeneo, aderente alla superficie e di evidente natura biologica, di colore variabili, pero to più verde. La patina biologica è costituita prevalentemente da microorganismi cui possono aderire polvere, terriccio, ecc.”
- “Pellicola: Strato superficiale di sostanze coerenti fra loro ed estranee al materiale lapideo. Ha spessore molto ridotto e può distaccarsi dal substrato, che in genere si presenta integro. “
- “Crosta: Strato superficiale di alterazione dei materiale lapideo o dei prodotti utilizzati per eventuali trattamenti. Di spessore variabile, è dura, fragile e distinguibile dalle parti sottostanti per le caratteristiche morfologiche e, spesso, per il colore. Può distaccarsi anche spontaneamente del substrato che, in genera, si presenta disgregato e/o pulvulento. “

Por otra parte, **Alessandrini (2005)**, al hablar sobre los posibles orígenes (biológico, químico, antrópico y atmosférico), cuya clasificación se explicará en el apartado 3.5 relativo al origen, apunta que si se tiene en cuenta la hipótesis química, la película de oxalato podría tratarse en síntesis de la bien conocida y documentada “scialbature” siguiendo la terminología corriente, o “patinature” siguiendo la terminología histórica,

entendiéndose en este caso la pátina artificial aplicada en la superficie para esconder el daño causado con el uso no juicioso de la limpieza.

He aquí otro término “scialbature” que, junto a otros, también ha sido empleado para designar a distintos acabados, a veces, en determinados contextos, actuando como sinónimo de pátina o a la inversa.

**Colombo et al. (1996)** describen cuatro términos utilizados tradicionalmente en Italia para referirse a los acabados, en este caso sobre terracota y ladrillos:

- “Sagramaturae”: sobre todo utilizado para muros de ladrillos, es un acabado realizado frotando un ladrillo nuevo sobre la superficie humedecida.
- “Cocciopesto”: es un enlucido de “cocciopesto” (puzolana artificial obtenida de ladrillos) usada como capa protectora.
- “Scialbatura”: aplicación de una capa pigmentos rojos (ocre) mezclados con lechada de cal.
- “Patinatura”: aplicación de pigmentos rojos (ocre) con lechada de cal, yeso, o ligantes orgánicos (aceite) con el objetivo de reavivar los colores.

**Melucco Vaccaro (1996)** afirma que los términos “colla, incollagio, incollare” que utilizaban los canteros romanos del siglo XV-XVI se referían a la parte más externa del revestimiento arquitectónico y que consistía en la aplicación de una pasta de cal y puzolana a la que seguía la decoración. Más tarde, señala que con los términos “colla y colla di stuccho” se entenderá a los propios enlucidos (“intonaci”), mientras que “Scialbo” y “Scialbature” designan al agua de cal a veces mezclada con pigmentos inorgánicos.

**Del Monte (1991)** indica que la llamada “scialbatura” es una pátina que se distribuye, en su estudio, de modo poco uniforme por toda la columna de Trajano a excepción del plinto y la cámara funeraria de la base.

Atribuye a esta pátina un origen natural por lo que en la discusión señala que el término “scialbatura” es incorrecto en sí mismo ya que presupone un tratamiento que nunca tuvo lugar por lo que no debería usarse nunca en referencia a las pátinas de oxalato naturales de la mayoría de monumentos de caliza y mármol antiguos.

**Alberti et al. (2000)** incluye el término patina en la enumeración de morfologías de deterioro de los resultados de su trabajo. Habla por un lado de pátinas amarillo-marrones y por otro de pátinas biológicas verde-negras. En una de las figuras habla de detalle de la “scialbatura” (figura 9) e indica que la presencia de pátinas y “scialbature”

de varios colores y composiciones debería ser interpretada como residuos mineralizados de tratamientos pasados efectuados con materiales orgánicos (pátinas de oxalato), y con materiales inorgánicos (“scialbature”).

Otro término utilizado es el de “epidermis” del que **Galanos y Doganis (2003)**, indican que se refiere a la capa superficial marrón-naranja que se encuentra en muchos monumentos griegos y romanos, a menudo llamada “scialbatura”, “calcium oxalate film”, “patina”, etc.

En artículos relacionados con la restauración de fachadas (**Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León, 2006**), también se define el término pátina, incluido por ejemplo en el glosario, como: “*película coloreada aplicada a la superficie de la piedra*”. En este mismo artículo ya se asume el origen artificial de la misma indicando que se aplicaban con el objeto de dotar una tonalidad uniforme al conjunto atendiendo tanto a razones estéticas como de protección.

Por otra parte **Vegas Salamanca (1998)** también aporta dos definiciones:

- Pátina: representa el estado de envejecimiento de un material. Está relacionada con aquellas modificaciones naturales no ligadas a evidentes fenómenos de degradación y se manifiesta como una variación de color y de la textura de la piedra original. Este concepto se puede apreciar muy bien, al comparar dentro de un mismo tipo petrológico, una muestra recién extraída de la cantera con otra que ha estado expuesta en condiciones ambientales, en muchos casos durante siglos, donde los matices de color y textura superficial son distintos.
- Patinatura: este caso es similar al anterior pero el efecto de envejecimiento y de formación de una película superficial está producido por medio artificiales.

Como se puede observar el posible origen de la pátina puede influir en la terminología que se usa para referirse a ella. Independientemente del origen se han dado otra serie de definiciones de pátina, dentro del campo de las superficies pétreas, así **De la Torre López et al. (1995)** indican que el término pátina designa una fina película coloreada que recubre la superficie de muchos edificios históricos.

También se la ha denominado piel (“skin”) como hacen **Kouzeli y Tolia (1996)** en las conclusiones de su trabajo: “*The present work is not conclusive as far as the provenance of the orange-brown «skin» of the stone is concerned*” y **Kouzeli et al. (1996)** en su introducción: “...(the so called «skin» of the stone)...”.

**Montanari (1996)** haciendo referencia al término “skin” afirma, citando a diversos autores, que el paso del tiempo deja una marca profunda en la materia infligiendo

cambios irreversibles y deteriorándola y al mismo tiempo enriqueciéndola con otros valores que toman forma en la superficie. Deduce que la superficie ya no es más un lugar de deterioro, una simple “piel” (skin) debajo de la cual suceden interacciones con agentes de deterioro sino “un lugar que aporta un testimonio a la historia” (signos de la edad dejados por el tiempo y el hombre) y lugares que aunque ya no tengan valor artístico (por haber sido seriamente dañados) permanecerán para siempre como lugares de belleza por esos valores “secundarios”, representativos y pictóricos que se pueden resumir bajo el nombre de “pátina”. Añade que en el siglo XVII la pátina había sido ya identificada en lo que se puede llamar un término moderno como “la piel dejada por el paso del tiempo” (**Baldinucci, 1681**, citado por **Montanari, 1996**) o como una variación natural impresa en la representatividad de una obra de arte “que ocasionalmente favorece la obra” y que incluso puede dar la impresión (o preferiblemente la apariencia) de que fue idea del artesano.

En España, se usa de forma habitual el Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción (**Ordáz y Esbert, 1988**) que recoge con relación a este tema las siguientes definiciones:

- Costra: lámina compacta de material en la parte externa de una piedra, producto de una transformación superficial, y cuya naturaleza químico-mineralógica y características físicas son parcial o totalmente distintas de las del substrato pétreo sobre el que se asientan. Visualmente se distinguen, en general, por sus rasgos morfológicos (a veces en forma de caparazón), dureza (se hallan endurecidas con respecto al material rocoso alterado); y, a menudo, por su color (costras negras), al contener productos carbonosos de contaminación (hollín, polvo, etc.). T.r.: concreción, incrustación, pátina.
- Cromática (alteración): alteración caracterizada por una variación de lustre o brillo (“lightness”), en el matiz (“hue”) o en la saturación del color (“chroma”) de una piedra. T.r.: cromatización, rubefacción, decoloración.
- Pátina: capa o película superficial y delgada que se forma sobre las piedras por diversas causas. Modificación superficial del material que no implica necesariamente procesos de degradación o deterioro. El término genérico de “pátina” incluye varias acepciones:
  - a) Tonalidad o aspecto externo que cualquier piedra adquiere por “envejecimiento” con el paso del tiempo, y bajo los efectos de la intemperie.
  - b) Decoloración debida a causas naturales o artificiales.
  - c) Película coloreada artificial (patinación).
  - e) Película de carácter orgánico (p. ej. algas) de tonalidad variable (pátina biológica).
  - f) Teñido superficial debido a diversas sustancias: orín, verdín, etc., (pátinas de tinción).
  - g) Acumulación superficial de suciedad (pátina de enmugrecimiento).

También es de uso muy habitual el diccionario de Conservación y restauración. **Materiales, técnicas y procedimientos (Calvo, 2003)** que describe pátina como:

Pátina: es la huella del paso del tiempo por los materiales, con legitimidad histórica. Bajo la influencia del medio ambiente, un objeto puede adquirir ciertos aspectos característicos de su edad, autenticidad o procedencia. Así pues, se puede considerar pátina, no sólo a un recubrimiento superficial, sino a todo un conjunto de efectos del proceso de envejecimiento de los materiales. ... Según Brandi, no es un concepto romántico del siglo XVIII, se concibió ya en el Renacimiento como una materia cuyos efectos ópticos amortiguaban la acritud de ciertos colores. Era la veladura que se aplicaba para suavizar o acentuar tonalidades parciales o generales, o un barniz con efectos similares. No se consideran pátina los depósitos de suciedad superficiales, sino el propio envejecimiento de los materiales constitutivos de las obras entre los que se encuentran veladuras y barnices coloreados, alterados o envejecidos. Las pátinas en los materiales pétreos tampoco implican necesariamente un proceso de alteración, como se puede observar en el mármol. Pueden ser pátinas cromáticas, a veces amarillentas por el hierro de la roca o los oxalatos producidos en la superficie. ...

Y, en las conclusiones de las jornadas celebradas en 2002 por el Instituto del Patrimonio Histórico Español (**IPHE, 2003**), se define como pátinas naturales aquellas transformaciones cromáticas del material, producidas a lo largo del tiempo por causas naturales, y pátinas artificiales aquellas capas aplicadas intencionadamente en el pasado, con fines protectores o estéticos.

Actualmente, este amplio rango de significados y términos se sigue analizando como se ha podido constatar en las últimas jornadas específicas que sobre pátina y acabados se han realizado en España:

-Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina llevada a cabo en Mallorca en Palma el 11 y 13 de Febrero de 2010.

-Trobada de les Egipciques: Pàtines i acabats del patrimoni arquitectònic: naturalesa, funció i conservació llevada a cabo en Barcelona los días 11-12 de Noviembre de 2010.

Así, en la publicación surgida del encuentro llevado a cabo en Mallorca (**Consell de Mallorca, Departament de Cultura i Patrimoni, 2011**), diversos autores precisan a qué se refieren con el término pátina. **Vidal Femenies (2011)** indica que cuando se refiere a pátinas está hablando de recubrimientos cromáticos artificiales aplicados de forma intencionada y añade que la conservación de la pátina natural, entendida como pátina de envejecimiento, también ha sido tomada en cuenta como un valor a preservar.

**De Rojas Cincunegui (2011)** señala que la palabra pátina es una constante en el vocabulario empleado por los conservadores de patrimonio y que quizás se ha vulgarizado su uso hasta tal grado que se aplica habitualmente de forma indiscriminada. Por ello explica lo que se entiende por pátina en conservación y restauración citando algunas de las versiones de las definiciones de pátina. Menciona la definición de **Calvo (2003)** y a **Cesare Brandi (1953)** que dice: *“los efectos ópticos de la pátina amortiguaban la acritud de ciertos colores, era la veladura aplicada que servía para amortiguar o acentuar algunos colores”*. Otra definición de pátina que considera es la de **Cristina Giannini (2008)**: *“es un conjunto de procesos de adaptación de los materiales de la superficie de una obra en relación con el ambiente (influido por la edad) que implica el envejecimiento de los materiales orgánicos e inorgánicos que la componen.”*

Añade **de Rojas Cincunegui (2011)** que se está definiendo *“la pátina como un efecto estético pero que al mismo tiempo es una degradación y que también tiene un efecto protector”*, por lo que sugiere que cuando se hable de pátina habría que definir a que tipo de pátinas nos referimos porque hay pátinas que hay que conservar y otras que se tienen que eliminar como por ejemplo las pátinas biológicas depositadas sobre la pátina original. Describe pátina biológica como: *“estrato mórbido y homogéneo adherido a la superficie de evidente naturaleza biológica, de color variable. Constituido principalmente por microorganismos que pueden adherir polvo, tierra suelta, etc.”* Apunta, como ejemplo, que una pátina biológica habitual en los monumentos de material pétreo, la forma el detritus de las aves.

Señala, además, que en los materiales arqueológicos la pátina se define como: *“el resultado de fenómenos de oxidación y transformación química (piedra y metal) que puede dar lugar a sedimentaciones e incrustaciones”*. Por otra parte, indica que se denomina patinado a la aplicación de una pátina artificial sobre una obra.

**Bouzas Abad y Cirujano Gutiérrez (2011)** también definen lo que es una pátina haciendo una clara distinción entre pátina natural y pátina artificial: *“La primera es una alteración de la superficie del material producida por procesos naturales que no implican el deterioro del objeto, pero que se traducen en un cambio cromático. Son, por lo tanto, pátinas naturales todas aquellas alteraciones del color debidas tanto a la actividad biológica como a la transformación, fundamentalmente oxidación, de algunos elementos de la roca y que no conllevan una pérdida de sus propiedades mecánicas.*

*Por el contrario, el término pátina artificial se asocia a procesos inducidos ya sean de manera intencionada o accidental. Tal es el caso de los cambios producidos por la aplicación de capas superficiales dadas con la intención de proteger la superficie o de dotarla de una riqueza cromática.”*

**Pascual y Llabrés (2011)** haciendo uso nuevamente del diccionario mencionan el significado de las palabras “betum” y “patina” en el “Diccionari Català-Valencià-Balear” de Mossèn Antoni Maria Alcover y Francesc de Borja Moll:

- “Betum”: “mescla de calç i serradís de cantó o de teula que serveix per eixalbar les parets” (mezcla de cal y serrín de piedras o de tejas que sirve para enlucir las paredes) siendo otra acepción más general: “substància líquida espessa que serveix per revestir una cosa per tal de donar-li color fer-la impermeable, etc...” (sustancia líquida espesa que sirve para revestir una cosa para darle color, hacerla impermeable, etc...)
- “Pàtina”: “to terròs i opac que amb el temps prenen les superfícies d’objectes de metall, de vori, de pedra, etc.” (el tono terroso y opaco que con el tiempo adquieren las superficies de metal, de marfil, de piedra, etc.)

Esta tesis está centrada en el estudio de pátinas sobre materiales pétreos y en el campo geológico también existen diferentes acepciones para referirse a recubrimientos de rocas (“coatings”) entre las que se encuentran las de pátina, piel, película, barniz, etc., por lo que es interesante también incluir la terminología empleada en geología para referirse a estos recubrimientos. A modo de resumen se reproduce la tabla de nomenclaturas (tabla 1) realizada por **Dorn (1998)**. Este autor también aclara la distinción entre alteración (“weathering”) y recubrimientos de rocas (“rock coatings”). Señala que la alteración es la ruptura y deterioro de los minerales en un lugar mientras que los recubrimientos de rocas se producen por adiciones (“accretions”) en la superficie de la misma. Esta distinción también es aplicable a las rocas que constituyen el substrato pétreo de las pátinas y que conforman los monumentos.

Así pues cada autor puede referirse a un mismo concepto o a distintos conceptos con distinta terminología o por lo que se procederá en estos antecedentes a utilizar pátina “sensu lato” para, en el capítulo de discusión establecer una serie de aclaraciones surgidas del estudio con respecto al posible uso del término. Por último es preciso indicar que esta tesis se centra en pátinas que se encuentran sobre substratos pétreos de monumentos de la Península Ibérica que tienen un tono anaranjado y en las que existen oxalatos de calcio y/o fosfato de calcio.

Tabla 1. Nomenclatura de recubrimientos de roca modificada de **Dorn (1998)**.

| Término  | Descripción resumida  | Términos relacionados   |
|--|---|---|
| “Carbonate skin”<br>(piel de carbonatos)                   | Recubrimiento compuesto de carbonato, generalmente carbonato de calcio aunque podría estar combinado con Mg u otros cationes  | “Caliche” (caliche), “calcrete” (calcreta), “patina” (pátina), “travertine” (travertino), “dolocrete” (dolocrete), “dolomite” (dolomita)  |
| “Case Hardening Agents”<br>(Caso de agentes endurecedores) | Adicción de un agente cementante a la matriz de la roca: el agente puede ser manganeso, carbonato, sílice, hierro, oxalato, organismos o antrópico.   | Algunas veces llamado como un tipo particular de recubrimiento de roca (“particular type of rock coating”)  |
| “Dust Film”<br>(película de polvo)                         | Polvo ligero de partículas de arcilla y limo adheridas a las superficies de la roca o en fracturas de rocas   | “Clay skins” (piel de arcilla), “clay films” (películas de arcilla), “soiling” (ensuciamiento)  |
| “Heavy Metal Skins” (pieles de metales pesados)            | Recubrimientos de Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Hg, Pb y otros metales pesados sobre rocas en localizaciones naturales y alteradas por el hombre.   | Descritas por la composición química del “film” (película)  |
| “Iron Film”<br>(película de hierro)                        | Compuesto principalmente por óxidos y oxihidróxidos de hierro, no es un barniz de roca naranja (“orange rock varnish”) porque las arcillas no son el componente principal.  | “Ground patina” (pátina del suelo), “ferric oxide coating” (recubrimiento de óxido férrico), “red staining” (tinción roja), “iron rich rock varnish” (barniz rojo rico en hierro), “red-brown coating” (recubrimiento rojo-marrón)      |
| “Lithobiontic coatings”<br>(recubrimientos litobióticos)   | Restos orgánicos que constituyen el recubrimiento de la roca, por ejemplo de líquenes, musgo, hongos, cianobacterias, algas.  | “Organic mat”, (capa orgánica), “biofilms” (biofilms o biopelículas)  |
| “Nitrate Crust”<br>(costra de nitratos)                    | Recubrimientos de nitrato de calcio y potasio, a menudo localizados en cuevas y refugios rocosos en áreas de calizas  | “Salpeter” (salitre), “niter” (salitre), “icing”  |
| “Oxalate Crust”<br>(costra de oxalatos)                    | Principalmente oxalato de calcio con concentraciones variables de silicio, magnesio, aluminio, potasio, fósforo, azufre, bario y manganeso; a menudo encontrada cerca de o con líquenes. Usualmente de color oscuro pero puede ser tan blanca como el marfil. | “Oxalate patina” (pátina de oxalato), “lichen-produced crusts” (costras producidas por líquenes), “patina” (pátina), “scialbatura”  |
| “Phosphate Skin”<br>(piel de fosfatos)                     | Diversos minerales fosfáticos (por ejemplo fosfatos de hierro o apatito) que se encuentran mezclados con arcillas y algunas veces manganeso.  | “Organophosphate film”, “epilithic biofilm”   |
| “Pigment”<br>(pigmento)                                    | Material manufacturado emplazado en las superficies rocosas por las personas.   | “Pictograph” (pictografía), “paint” (pintura), a veces descrito por la naturaleza del material  |
| “Rock varnish”<br>(barniz de roca)                         | Minerales de la arcilla, óxidos de hierro y manganeso, y trazas de elementos menores; el color varía de naranja a negro producido por una concentración variable de óxidos de hierro y manganeso.   | “Desert varnish” (barniz del desierto), “desert lacquer” (laca del desierto), “manteau protecteur” (manto protector), “Wüstenlack” (barniz del desierto), “Schutrzrinden” (corteza protectora), “cataract films” (películas catarata)   |
| “Salt Crust”<br>(costra de sal)                            | Precipitación de cloruro de sodio en superficies de rocas   | “Halite crust”(costra de halita), “efflorescence” (eflorescencia), “salcrete” (salcreta)  |
| “Silica Glaze”<br>(vidrio/barniz de sílice)                | Usualmente lustre brillante de color blanco a naranja aunque puede ser más oscuro, compuesto principalmente de sílice amorfa y aluminio aunque a menudo con hierro  | “Desert glaze”, (vidrio/barniz del desierto) “turtle-skin patina” (pátina en piel de tortuga), “siliceous crusts” (costras silíceas), “silica-alumina coating” (recubrimiento de sílice y aluminio), “silica skins” (pieles de sílice). |
| “Sulfate Crust”<br>(costra de sulfatos)                    | Compuesto de sulfatos (por ejemplo, barita, yeso) acrecionados en rocas.  | “Gypsum crusts” (costras de yeso), “sulfate skin” (piel de sulfatos)  |



Antes de dar comienzo al siguiente punto y siendo los oxalatos uno de los componentes utilizados para especificar a que tipo de pátinas nos referimos, indicar brevemente que el oxalato de calcio fue descrito por primera vez en un monumento, en 1853, por Justus von Liebig (**Liebig, 1853**, citado por **Krumbein, 2003**) que analizó químicamente las transformaciones superficiales de monumentos de la Acrópolis en Atenas, después de haber recibido unas muestras del Profesor Thiersch, por lo que a los oxalatos identificados los denominó “Thierschite” (**Krumbein, 2003**). Sin embargo, posteriormente se dio prioridad al nombre de whewellita otorgado por Frondel en 1962 en honor al mineralogista Whewell (**Frondel 1962**, citado por **Garcia-Vallès et al., 1997**). La whewellita es pues el nombre del oxalato de calcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) mientras que el oxalato de calcio dihidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se denomina weddellita debido a su presencia en el Mar de Weddell (**Bannister, 1936**).

### 3.2 El color

El color es una característica definidora de las pátinas que se estudian en este trabajo, y que además aporta al monumento o edificio en el que se encuentra un elemento más para su descripción. **Franzini (1995)**, gracias a la descripción que hace **Karl Eugen Gaß (1938)** en su “Pisaner Tagebuch” en la que menciona las columnas de mármol amarillento, infiere que en tiempos pasados la iglesia de Santa Catarina (Pisa) debía presentar más pátinas. **Kouzel et al. (1989)** definen las pátinas del Partenón como de color naranja-marrón y de color crema y además mencionan que existen citas que hacen referencias a la existencia de esta coloración, sobre todo durante el siglo XIX, así refieren a **Chateaubriant (1859)** que describe el color de los monumentos como que se asemeja al color dorado del trigo, y a **Orlandos (1977)** que los describe como el color amarillo-marrón de un melocotón pasado. Así mismo, señalan que los pintores del siglo XIX también dan esa coloración dorada al Partenón en sus cuadros. **Kouzel et al. (1989)** hacen una comparación de estas pinturas y observan que la coloración anaranjada estuvo mucho más extendida hasta las primeras décadas del siglo XX y concluyen que a partir de 1950 el área cubierta se reduce drásticamente, lo que atribuye a la industrialización que ha producido la generación de lluvia ácida. En 1996, **Kouzel y Tolias (1996)** vuelven a mencionar que las pátinas durante el siglo XVIII y XIX abarcaban más superficie, citando además de a Chateaubriand, a **Paccard**

(1845). Por su parte, **Galanos y Doganis (2003)** confirman con las fotografías tomadas a partir de 1840 que el color que aparecía en las acuarelas era fidedigno y no solamente una componente estética introducida por el romanticismo del autor, y lo que es más utilizan las fotografías para ver la evolución del deterioro de las pátinas del Partenón a lo largo de los años, llegando también a la conclusión de que en los años 50 el deterioro aumenta considerablemente debido a la lluvia ácida.

La mayoría de los autores que han estudiado pátinas, independientemente de sus teorías sobre el origen de las mismas, utilizan el color como elemento descriptivo. Algunos únicamente lo mencionan, sin explicar su posible causa o circunstancias que lo modifiquen o influyan en él. En la tabla 2 se incluye un listado de los trabajos en los que el color es meramente mencionado, sin realizar una medición de sus parámetros cromáticos o comparación con el sistema de tablas Munsell.

Otros autores van más allá y mencionan el color como característica en el título de su trabajo como hacen **Garcia-Vallès et al. (1997)** que describen la presencia de recubrimientos “*coloreados*” (pátinas) en la Catedral de Tarragona (la parte externa de las pátinas es negra, en sección encuentran una capa beis-gris y otra naranja que contienen oxalatos y fosfatos); o **Previde Massara y Perego (2000)** con el título: “Study of the «*Colouring*» of the St. Peter’s Façade (Vatican)”, trabajo en el que describen la presencia de una pátina de oxalatos amarilla-ocre y otra roja. **Polikreti y Maniatis (2002)** incluyen directamente el color de la pátina en el título: “Micromorphology, Composition and Origin of the «*Orange*» Patina on the Marble Surface of Propylaea (Acropolis, Athens)”; definiendo posteriormente en el cuerpo del artículo la pátina como marrón naranja. Así mismo lo hacen **Valls del Barrio et al. (2002)** con el título: “The *red-orange* patina developed on a monumental dolostone”. También **Kouzelis y Tolias (1996)** incluyen ya la descripción del color (superficie naranja-marrón) en el título de uno de sus trabajos: “Structure and Composition of Superficial «*Orange-brown*» Layers from Different Classical, Hellenistic, Roman and Byzantine Monuments of Greece” en los que estudian muestras que se encuentran en el Cerámico (Atenas), en el sitio arqueológico de Delphi, en el sitio arqueológico del Santuario de Escolapio (Epidauros), en el Templo de Zeus (Atenas) y en la Iglesia de San Teodoro (Atenas). Igualmente lo hacen **Martín-Gil et al. (2005)** en el trabajo titulado “The “Orange-Brown” patina of Salisbury Cathedral (West Porch) Surfaces: Evidence of its Man-Made Origin”, en el que tratan de encontrar el origen y compo-

Tabla 2. Relación de trabajos en los que se menciona el color de la pátina y en los que no se entra en consideraciones sobre el origen, circunstancias que afecten al mismo o no se referencia en el título o palabras clave.

| Autor                              | Monumento   | Localización   | Color  |
|------------------------------------|---|--|--|
| <b>Italia</b>                      |   |  |  |
| Alunno Rossetti y Tabasso Laurenzi | Coliseo (sobre travertino)  | Roma   | <b>-Rojizo</b>   |
| Alessandrini et al. (1988)         | Certosa de Pavia  | Pavia  | -Varía del <b>amarillo pálido</b> , al <b>amarillo intenso</b> y al <b>amarillo rosáceo</b>  |
| Bonazzi et al. (1989)              | Baptisterio   | Parma  | <b>-Amarillo claro semitransparente</b>  |
| Caponi y Codacci-Pisanelli (1989)  | Catedral de Lucca   | Lucca  | <b>-Marrón rojizo</b> más o menos intenso y oscuro   |
| Croce (1989)                       | Catedral de San Girolamo dei Croati   | Roma   | -Estrato <b>ocre claro</b><br>-Diversas representaciones pictóricas la catedral aparecen con una coloración que va <b>del amarillo claro al oscuro</b> y no blanca como es el color de la piedra de construcción |
| Favali et al. (1989)               | -Catedral<br>-Baptisterio   | Parma  | <b>-Amarillo ocráceo</b> (observado con estereomicroscopio)  |
| Mariottini et al. (1989)           | 500 muestras procedentes de 43 casos estudiados en distintos monumentos a lo largo de 15 años en el "Laboratori di Provi sui Materiali e di Chimica dell'Istituto Centrale per il Restauro (Roma) | Roma, Salerno, Palermo, Asís, Verona, Parma, L'Aquila, Aosta, Orvieto, Perugia, Lecce, Napoles, Camerino, Venecia, Tolentino, Sulmona    | <b>-Marrón translúcido</b> o color variable entre <b>rosa, amarillo y marrón</b><br><br><b>-Blanco</b><br><br><b>-Negro</b> (presencia de oxalatos en costras negras)  |
| Rossi Manaresi et al. (1989a)      | Sin especificar (resumen artículo general sobre pátinas de ox. cálcico)   | Sin especificar  | <b>-Amarillento</b>  |
| Alaimo y Montana (1993)            | -Catedral de Monreal (claustro)<br>-Catedral de Palermo<br>-Iglesia S. Maria della Catena   | Palermo  | <b>-Rojizo a marrón oscuro</b>   |
| Fassina et al. (1994)              | Madonna dell'Orto   | Venecia  | <b>-Amarillo</b>   |
| Fassina (1995)                     | -Pilares acritanos<br><br>-Fachada de Ca' d'Oro<br><br>-Madonna dell'Orto   | -Venecia. Los pilares, situados frente a la fachada sur de la Basílica de San Marcos, fueron traídos en 1256 del puerto de Acre (Israel) | <b>-Amarillo</b>   |
| Alaimo et al. (1996)               | Claustro de la Catedral de Monreale   | Sicilia  | <b>-Blanquecino, ocre, marrón y amarillenta</b>  |
| Amadori y Amadori (1996)           | -Palacio Ducal<br>-Catedral de S. Francesco<br>-Iglesia de S. Agostino  | Pesaro   | -Variable del <b>ocre al marrón, rojo o avellana</b>   |
| Biscontin et al. (1996)            | Santa María Formosa   | Venecia  | <b>-Marrón</b>   |
| Chiari (1996)                      | Galería de Arte Moderno   | Roma   | <b>-Amarillo-marronáceo</b>  |

| Autor   | Monumento   | Localización                       | Color  |
|---|---|------------------------------------|--|
| Quaresima y Di Giuseppe (1996)  | -Portal de la Basílica de S.M. Maggiore di Collemaggio<br>-Iglesia principal de San Pio delle Camere  | Los Abruzos                        | -Amarillo  |
| Salvadori y Realini (1996)  | Puente de la Madonna dell'Orto, Iglesia de la Madonna dell'Orto, Hospital Fatebenefratelli, Iglesia de S. Alvise, Pozo del Campo dei Mori, Iglesia S. Marziale, Portal Gótico Fundamenta dell'Abbazia, Escuela S. Maria en Valverde, Hospital SS. Giovanni e Paolo e Edificios Cannaregio 3538 y 3540 | Venecia                            | -Color de la <b>paja, marrón-rosa, rosa amarillento, ocre, amarillo claro, rosa, amarillo</b> , "rust coloured" (color óxido o color teja)   |
| Barbieri (1999)   | Fachada de San Pedro  | Roma                               | -Ocre  |
| Alberti et al. (2000)   | Castelmaniace   | Siracusa, Sicilia                  | -Amarillo-marrón   |
| Alessandrini et al. (2002)  | -Forma general<br>-Fachada de la Procuraduría Vieja   | Plaza de San Marco (Venecia)       | -Varía del <b>gris</b> al <b>marrón</b> y al <b>ocre amarillo</b><br>-Rosa (en la Procuratie)  |
| Colombo et al. (2002)   | Fuente de Neptuno   | Trento                             | -Blanco  |
| Rampazzi et al. (2004)  | -Iglesia de S. Frediano<br>-Iglesia de S. Michele<br>-Iglesia de S. Michele en Foro<br>-Iglesia de S. Frediano  | -Pisa<br>-Pisa<br>-Lucca<br>-Lucca | -Varía del <b>ocre</b> al <b>marrón oscuro</b>   |
| <b>España</b>   |   |                                    |  |
| Álvarez de Buergo Ballester (1997)  | Convento de la Madre de Dios  | Alcalá de Henares                  | -Anaranjado  |
| Añorbe Urmeneta et al. (1994)   | -Distintos monumentos (sin especificar)<br>-Iglesia de la Magdalena<br>-Catedral  | Zamora                             | -Naranja   |
| -De la Torre López et al. (1995) y<br>-De la Torre López y Sebastián Pardo (1996) | Interior de la Alhambra   | Granada                            | -Naranja o anaranjado  |
| Blázquez et al. (1997)  | Seo de Urgel  | Lérida                             | -Varía entre <b>naranja</b> y <b>marrón oscuro</b>   |
| Campos-Suñol et al. (2008)  | -Iglesia de San Pablo<br>-Iglesia de San Isidoro  | Úbeda, Jaén                        | -Ocre  |
| Parra Crego (2011)  | -Portada de Montesión<br><br>-Catedral de Palma<br>-Palacio de la Almudaina   | Palma de Mallorca                  | - <b>Marrón rojizo</b> oscurecido por la acumulación de hollín y suciedad<br>-Varía entre el <b>ocre-rojizo</b> y el <b>pardo oscuro</b><br>-Indica que la muestra es un resto de policromía azul (se incluye por contener weddellita) |
| <b>Reino Unido</b>  |   |                                    |  |
| Gratzu et al. (1989)  | Friso del Mausoleo de Halicarnaso. Originario de Halicarnaso -antigua colonia griega- (Calia, Turquía)  | Museo Británico                    | -Pátina <b>marrón amarillenta</b> que se encuentra debajo de la policromía   |
| <b>India</b>  |   |                                    |  |
| Mariottini et al. (1989)  | -Tumba de Akbar<br>-Mezquita del Fuerte   | Agra                               | - <b>Negro</b> (presencia de oxalatos en costras negras)   |

ción de la pátina naranja de la catedral de Salisbury comparándola con otras ya estudiadas. Igualmente hacen **Benzzi et al. (2008)** en su trabajo: “*Determination of the composition of the ochre brown patina on the monumental Bab Agnaou gate (Marrakech (Morocco))*”.

Por otra parte hay autores que sin llegar a utilizar el color en el título sí lo utilizan en las palabras claves, como por ejemplo **Beloyannis y Mirtsou (1996)** quienes describen la presencia de una pátina marrón-naranja en el Arco de Galerio en Salónica usando como palabras clave “orange-brown patina”, **Fassina et al. (1996)** que describen la presencia de una pátina marrón-amarilla en las fachadas de iglesias venecianas, usando “yellow-brown patina” como palabra clave. Otros autores como **Calia et al. (2011)** incluyen el color como elemento descriptivo en la tabla de localización de las muestras (tabla 3).

Tabla 3. Tabla en la que el color se incluye como elemento descriptivo de las muestras. Modificada de **Calia et al. (2011)**.

| Muestra | Descripción  | Localización  |
|---------|--|---|
| 1-AC    | Capa roja pintada                                  | Catedral de Altamura (Bari). Portada principal                  |
| 2-AC    | Pátina de color transparente y amarillo-marrón     | Catedral de Altamura (Bari). Portada principal                  |
| 3-AC    | Pátina naranja-marrón                              | Catedral de Altamura (Bari). Portada principal                  |
| 4-LE    | Pátina naranja-amarilla                            | Iglesia de Santa Elisabetta (Lecce). Rosetón                    |
| 5-LE    | Pátina rojiza-amarilla                             | Iglesia de Santa Elisabetta (Lecce). Fachada                    |
| 6-LN    | Pátina coloreada transparente y amarillenta-marrón | Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo (Lecce). Fachada              |
| 7-MG    | Acabado naranja-marrón                             | Iglesia de San Giorgio en Melpignano (Lecce). Portada principal |

Existen autores que aún aportando datos de color meramente descriptivos le dan a éste una mayor importancia midiendo los parámetros que lo caracterizan, bien por comparación utilizando cartas Munsell o utilizando espectrocolorímetros o espectrofotómetros que permiten obtener valores como los parámetros cromáticos,  $a^*$ ,  $b^*$  -sistema CIELab (**Commission Internationale de l'Eclairage –CIE-, 1986**), la luminosidad ( $L^*$ ), croma ( $C^*$ ) o el índice de blanco (WI) y amarillo (YI) (**ASTM, 2000**). Una descripción de estos parámetros y de su forma de medida aparece detallada en el subcapítulo 4.1.2 de metodología.

Así entre los autores que han realizado mediciones del color se encuentran los que han utilizado la notación Munsell como, **Alessandrini et al. (1989a)** que definen el

color de la pátina de la Catedral de Cagliari como 10YR 5/4 y **Alessandrini et al. (1989b)** que caracterizan el color de diversas “pellicola”, como ellos prefieren denominar, en:

- Catedral de Parma (sobre arenisca appenninica): marrón amarillo 10YR 6/4
- Catedral de Como (sobre mármol de Musso): marrón oscuro 10YR 4/4
- Templo di Castori (Roma) (sobre mármol de Carrara): gris-rosa claro 10YR 7/2
- Catedral di S. Maria dei Miracoli (sobre piedra de Botticino): Diferencia el estudio de las películas en función de la exposición al lavado meteórico. Color variable del amarillo-marrón oscuro (10YR 4/4 menos lavada) al amarillo claro (10YR 7/4 más lavada).
- Catedral de Cagliari (caliza): color ocre intenso (10 YR 5/4)
- Templo de Saturno Roma (granito del Foro). Color amarillo-blancuecino (10YR 6/2).

Concluyen además mencionando que es muy interesante la tonalidad amarillenta (10YR) característica de la “patine ad ossalato”.

Por su parte, **Caner y Boke (1989)** constatan la presencia de oxalatos cálcicos en las pátinas de los templos de Augusto (Ankara, Turquía) y de Zeus (Euromos, Turquía) que presentan una coloración según la notación Munsell de 7,5 YR con variaciones 7/0, 7/2 en el templo de Zeus, y 7/2, 7/6, 7/8, 6/6 y 6/8 en el templo de Augusto; **Del Monte et al. (1987)** dicen que el color de las pátinas examinadas -Arco de Augusto (Rimini), Arco de Trajano (Ancona), Columna de Trajano (Roma), Arco de Séptimo Severo (Roma), Catedral S. Maria Assunta (Torcello, Venecia), Iglesia de S. Stefano (Bolonia), Iglesia de S. Francesco (Asís), Catedral de Regio E. e Iglesia de S. Maria in Por. (Ravenna)- es muy variable desde blanco rosáceo (7,5 YR 8/2) a amarillo rojizo (7,5 YR 7/6, 7/8, 6/6, 6/8) y marrón oscuro (7,5 YR 5/6, 5/8, 4/6). Sin embargo donde la superficie exterior ha sido afectada por fenómenos de alteración el color varía del blanco (7,5 YR N8/0) al gris rosáceo (7,5 YR 7/2) y al marrón (7,5 YR 5/2). Similares datos presentan en **Del Monte y Sabbioni (1987)**.

**Berlucchi y Ginanni Corradini (1996)** hablan de la presencia de pátinas ocráceas en distintos monumentos de Roma como en el Palacio del Senado, en la iglesia S. Maria in Vallicella, en las escaleras de Miguel Ángel en la plaza del Campidoglio y en el palacio de Venecia; aportando únicamente de la pátina de la iglesia de S. Maria in

Vallicella los datos  $L^*a^*b^*$  siendo éstos  $L^*:47,9$ ;  $a^*:3,4$  y  $b^*:14,0$ . **Quaresima et al. (1996)** utilizan así mismo, el sistema CIELab para expresar las coordenadas de color que han medido por medio de un espectrofotómetro (tabla 4).

Tabla 4. Tabla con las medidas de color realizadas por **Quaresima et al. (1996)** empleando el sistema CIELab. Modificada de **Quaresima et al. (1996)**.

| Localidad   | Coloración                    | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ |
|---|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Basílica S. Maria di Collemaggio (L'Aquila, Abruzzo)      | Amarilla con depósito negro   | 70,86 | 6,8   | 23,42 |
| Iglesia S. Cesidio in Trasacco (L'Aquila, Abruzzo)        | Negra                         | 40,93 | 2,26  | 6,84  |
| Portal de S.M. Maggiore in Guardiagrele (Chieti, Abruzzo) | Negra con componente amarillo | 51,88 | -0,69 | 0,99  |
| S. Stefano di Sessanio (Abruzzo)                          | Negra                         | 57,61 | -1,74 | 3,26  |
| Calascio (Abruzzo)  | Amarilla con depósito negro   | 45,36 | -3,66 | 9,24  |
| San Pio delle Camere (Abruzzo)                            | Amarilla                      | 24,83 | 3,44  | 10,30 |
| Castel del Monte (Abruzzo)                                | Gris                          | 57,86 | -0,94 | -1,50 |
| Castel vecchio Calvisio-1 (Abruzzo)                       | Amarillo con depósito negro   | 67,62 | -2,22 | -5,75 |
| Castel vecchio Calvisio-2 (Abruzzo)                       | Amarilla                      | 32,68 | 7,24  | 17,44 |
| Barisciano (Abruzzo)                                      | Negra                         | 69,67 | -0,20 | 4,20  |
| Carapelle (Abruzzo)                                       | Negra                         | 63,58 | -1,59 | -4,11 |

**Garcia Vallès et al. (1996b)** además de indicar que las pátinas, de la iglesia de Santa María de Montblanc (Cataluña), presentan un color que varía desde el naranja al marrón oscuro casi negro, muestran la representación de las coordenadas cromáticas en un diagrama **CIE (1932)** indicando que todos los puntos están cercanos a una línea recta donde domina la misma longitud de onda (entre 579 y 584 nm) que corresponde con el color naranja y que sólo la pureza de la excitación y la luminosidad varían de una muestra a otra.

**López de Azcona et al. (2001)** describen las pátinas encontradas en el Monasterio de Uclés (Cuenca) con colores amarillo-rojizos en conjunto, diferenciando entre pátinas claras y oscuras; en las llamadas pátinas claras, dicen parece predominar el rojo y en las oscuras el amarillo. Aportan, entre otros datos, el valor medio las fachadas sur y este donde las pátinas fueron caracterizadas. Comparan además los valores de la pátina con los de la piedra y advierten que la pátina presenta mayor índice de amarillo,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$  y menor  $L^*$  e índice de blanco con respecto a la piedra (tabla 5).

Tabla 5. Tabla con las medidas de color realizadas por **López de Azcona et al. (2001)**. Modificada de **López de Azcona et al. (2001)**.

|        | Muestra                | L*    | a*   | b*    | C*    | YI    | WI    |
|--------|------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Pátina | Sur                    | 66,1  | 6,1  | 18,1  | 19,3  | 34,2  | -12,0 |
|        | Este                   | 59,7  | 8,7  | 22,5  | 24,1  | 42,8  | -26,6 |
| Caliza | Muestra representativa | 85,86 | 2,44 | 13,81 | 14,02 | 22,25 | 7,55  |

**Alvarez de Buergo y Fort González (2003)** describen la pátina encontrada en el Palacio de Nuevo Baztán (Madrid) como ocre y dan los valores cromáticos de una pátina más oscura y otra más clara (tabla 6). También comparan los colores de la pátina con los de la piedra tanto en la fachada como en cantera, llegando a las mismas conclusiones que **López de Azcona et al. (2001)**.

Tabla 6. Tabla con las medidas de color realizadas por **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)**. Modificada de **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)**.

|        | Muestra | L*    | a*    | b*    | C*    | YI    | WI     |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Caliza | Cantera | 81,23 | 2,41  | 7,83  | 8,24  | 13,98 | 26,73  |
|        | Fachada | 79,73 | 2,50  | 10,30 | 10,61 | 17,90 | 16,47  |
| Pátina | Clara   | 73,73 | 7,77  | 24,74 | 25,94 | 41,38 | -31,12 |
|        | Oscura  | 66,14 | 13,18 | 30,87 | 33,59 | 53,09 | -41,21 |

**Alarcão y Macedo (2004)** refieren la presencia de una pátina reciente, rosa, en el interior de la iglesia de Almedina en Coimbra, y distinguen dos áreas para medir el color (tabla 7).

Tabla 7. Tabla con las medidas de color realizadas por **Alarcão y Macedo (2004)**. Modificada de **Alarcão y Macedo (2004)**.

|        | L*    | a*    | b*    |
|--------|-------|-------|-------|
| Área A | 72,25 | 10,63 | 13,80 |
| Área B | 69,20 | 9,24  | 13,34 |

**Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** menciona la presencia de pátinas que van del marrón al naranja en varios monumentos de la Acrópolis (tabla 8).

Tabla 7. Tabla con las medidas de color realizadas por **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)**. Modificada de **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)**.

| Muestra                              | L* (media) | a* (media) | b* (media) |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|
| Pátina naranja (Partenón)            | 77,41      | 8,14       | 30,57      |
| Pátina marrón (Partenón)             | 59,53      | 6,19       | 25,14      |
| Pátina beis (Partenón)               | 78,27      | 3,41       | 15,14      |
| Pátina marrón-naranja ("Erechtheum") | 66,24      | 12,19      | 29,41      |



Existen autores que establecen relaciones entre las características del color y su orientación en el monumento o edificio, su relación con el espesor de la pátina, su grado de exposición o el grado de suciedad como **Franzini y Gratzu (1986)** que afirman que la tonalidad que hoy se observa puede ser debida en parte a depósitos de polvo superficial.

En relación con la orientación del edificio en la que se encuentran las pátinas, **Fassina (1989)** menciona que en la restauración del Arco de Constantino en Roma en el año 1955 se pudo observar que el mármol estaba recubierto de una “*sottile pellicola*” - cuyo análisis lo llevaron a cabo **Cipriani y Franchi (1958)**- de color ocre oscuro, especialmente en la zona orientada al “*mezzogiorno*”, es decir al sur. **Burrigato et al. (1996)** apuntan que las muestras procedentes de las columnas del Templo Rotondo en Roma, con orientación, este, sur u oeste, presentan una coloración que va del rosa al marrón rojizo mientras que en las orientadas hacia el norte el color tiende hacia el gris y el negro; **Kouzelis y Tolias (1996)** advierten que en las pátinas encontradas en las columnas del Templo de Zeus en Atenas, las mejor preservadas son las de orientación sur y sureste.

**Cipriani y Franchi (1958)** relacionan el color tanto con la orientación de la pátina como con el espesor de ésta; así, describen las pátinas del Coliseo y del Arco de Constantino. De la pátina del Arco de Constantino afirman que es de color ocre oscuro sobre todo en el área orientada al mediodía (sur) y de la pátina del Coliseo dicen que es de color amarillo-marrón, indicando que la coloración más oscura se da en las muestras de mayor espesor.

En relación con el grado de exposición, **Del Monte et al. (1987)**, mencionados anteriormente, constatan la variación del color en la superficie afectada por fenómenos de alteración (el color es muy variable desde blanco rosáceo (7,5 YR 8/2) a amarillo rojizo (7,5 YR 7/6, 7/8, 6/6, 6/8) y marrón oscuro (7,5 YR 5/6, 5/8, 4/6). Sin embargo, donde la superficie exterior ha sido afectada por fenómenos de alteración el color varía del blanco (7,5 YR N8/0) al gris rosáceo (7,5 YR 7/2) y al marrón (7,5 YR 5/2)). **Alessandrini et al. (1989b)** observan que la pátina es más oscura en las zonas protegidas más del lavado por el agua de lluvia. **Casoli y Mangia (1991)** describen el color de las pátinas encontradas en el Baptisterio de Parma como variable entre el amarillo claro hasta el gris o negro indicando que las más oscuras y también más gruesas se encuentran en los lugares más protegidos de los agentes atmosféricos. **Pavía**

**Santa María et al. (1996)** describen las pátinas de la iglesia de San Esteban en Ábalos (La Rioja), del monasterio de Nuestra Señora de la Piedad en Casalarreina (La Rioja) y de la iglesia de San Bartolomé (Logroño, La Rioja) como de un color que va del naranja al amarillo con tendencia al gris o al negro en áreas resguardadas. **García-Vallés et al. (1996b)** también indican que son más oscuras las muestras de áreas protegidas de la iglesia de Santa María de Montblanc; por su parte, **López de Azcona et al. (2001)**, apuntan que las pátinas del Monasterio de Uclés (Cuenca) presentan un color muy diferente según se encuentren en zonas protegidas de la fachada (pátinas oscuras) o más expuestas y lavadas (pátinas claras). **Moropoulo et al. (2003)** describen la presencia de una piel, “skin”, que va del rojo oscuro al negro, situada en las áreas protegidas de las columnas del claustro del Monasterio de San Francisco (1535), Quito, Ecuador y, **Calia et al. (2008)** describen las pátinas de la iglesia Santa Teresa (s. XVII) (Lecce) con un color variable del marronáceo al rosa-marrón, las de la iglesia de San Giorgio (S. XVIII) con un color naranja-marrón y las de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo (S. XII) (Lecce) con un color ocre amarillo-marrón más oscuro y menos transparente en áreas protegidas.

En cuanto al origen del color, éste se relaciona tanto con el origen natural, biológico o no, como con el origen artificial. Hay autores como **Bralia et al. (1989a)** que diferencian tipos de pátina, concretamente en la fuente Gaia de Siena, en función del color: una de tono amarillo-marrón y otra amarillenta. Estos autores afirman que el oxalato de calcio es incoloro y que por lo tanto el color amarillento se debe a la presencia de una sustancia distinta a éste, pero no aportan una explicación en cuanto al tipo de origen, indicando únicamente que esta sustancia aparece en unos granos finísimos homogéneamente dispersos en la matriz cuyo tamaño no permite su identificación con el microscopio óptico. Sin embargo, hay otros autores que sí que han expuesto teorías en cuanto al origen del color.

En lo que respecta al origen artificial **Guidobaldi et al. (1982)** describe la presencia de pátinas amarillentas-rosas o rosa-amarillentas en ocho monumentos romanos (el Arco de Tito, el Arco de Séptimo Severo, el Arco de Constantino, la Columna de Trajano, “Colonnacce” del foro de Nerva, el Templo de Saturno, el Templo de Rómulo, el relieve Paris (colección Ludovisi) mencionando la presencia de pigmentos amarillos y rojos de óxido de Fe en una matriz silíceas; **Franzini y Gratzu (1984)** examinan

muestras de monumentos de distintas ciudades italianas que contienen oxalato de calcio y que son de un color amarillo-marrón. Estudian en total cerca de 60 monumentos, la Iglesia de San Martino (Lucca) y otros que no especifican en Pisa y localidades próximas: Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia. Describen el color de las pátinas como amarillo dorado, rojizo, rojo anaranjado, marrón amarillento, marrón oscuro, y puede ir en varios tonos del gris al negro, llegando a la conclusión de que habría que estudiar los pigmentos que pudieran existir en la pátina. Dos años más tarde, **Franzini y Gratziu (1986)** publican que la pátina de oxalato, de forma general, presenta un color muy variable que va del gris, al amarillo, al marrón más o menos oscuro e incluso al negro, pero con prevalencia de la tonalidad marrón, y afirman que la tonalidad que hoy se observa puede ser debida en parte a depósitos de polvo superficial que han oscurecido el color original, pero que la tonalidad del amarillo al marrón o la del rojo puede ser debida a la presencia de pigmentos a base de óxidos de Fe. **Lazzarini y Salvadori (1989)** hacen una revisión sobre la pátina llamada “scialbatura” y dicen que el color es variado, amarillo, marrón, rosa o rojo. En el arco de Tito en Roma definen la pátina como marrón oscura y en sus estudios de la catedral e iglesia de S. Zeno (Verona) encuentran una pátina marrón y creen que la pigmentación en la iglesia de s. Zeno podría deberse a la adición de ocre marrón-amarillo.

**Alessandrini et al. (1989b)** consideran que es muy interesante la tonalidad amarillenta común (10YR), característica de la pátina de oxalato. Según estos autores este hecho hace que se pueda excluir que el color sea debido a acumulación del particulado atmosférico, ya que según su criterio este particulado contribuye únicamente a la variación de la “chiarezza” (value, luminosidad) de la película, atribuyendo el origen del color a la presencia de silicatos amorfos asociados a Fe. **Navarro Gascón et al. (1996)** describen el color de las pátinas del claustro del Monasterio de Silos como ligeramente variable de unos puntos a otros, siempre entre términos ocre, amarillentos o anaranjados y atribuyen la coloración a la presencia de elementos como Si, O, Al, K y Fe, detectados mediante espectros EDX, que provendrían del empleo de tierras, ya que los oxalatos de calcio son incoloros. **Previde Massara y Perego (2000)** defienden un origen artificial de las pátinas estudiadas en San Pedro del Vaticano, indicando que los silicatos /óxidos son los responsables del color y que en la pátina roja el contenido de partículas ricas en Fe es mayor. Incluso en el estudio de una pátina verde indica que contiene celadonita, mineral contenido en las tierras verdes. Hacen una comparación

entre la composición química (% wt) de los pigmentos de tierra con la composición de la pátina y encuentran similitudes entre pigmentos rojos y verdes. Sin embargo, la atribución del amarillo ocre está menos clara, aunque creen poder asociar este color con el color de los ladrillos amarillos usados en la fachada por lo que creen posible que se hubieran utilizado los mismos materiales para realizar ladrillos y pátinas ocre. **López de Azcona et al. (2001)**, atribuyen la causa del color de las pátinas del Monasterio de Uclés a la utilización de arcilla (posiblemente montmorillonita férrica) para la realización de un tratamiento o revestimiento antiguo. **Polikreti y Maniatis (2003)** atribuyen el color naranja de los mármoles del “Propylaea” a la presencia de Fe en minerales de la arcilla e indican que el progresivo descenso del contenido de arcilla hacia el interior indica un origen ambiental, debido a deposiciones ambientales que han sido absorbidas por la capa fosfática subyacente, por lo que indican que en un principio la pátina debía ser blanca. Las áreas rojizas parecen tener mayor cantidad de arcillas en comparación con las amarillas. Además, hacen análisis para detectar melaninas de hongos con resultados negativos. **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)** atribuyen el color de la pátina del palacio de Nuevo Baztán a la concentración de pigmentos de ocre o de naturaleza férrica (pigmentos de tierras). Hablan de pigmentos naturales usados tradicionalmente como son los suelos ocre y rojos, sienas y pardos, pigmentos que están compuestos por óxidos e hidróxidos de Fe. Justifican la no identificación de las partículas mediante microscopia óptica a su microcristalinidad y a la posible presencia de fases amorfas y de minerales de la arcilla degradados. **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** explica una singularidad composicional, la presencia de Pb, y afirma que la existencia de este elemento en las pátinas del Erechtheum puede deberse a la utilización de ocre del Ática rico en Pb. Por su parte **Martín-Gil et al. (2005)**, tras encontrar en la composición de la pátina de la catedral de Salisbury, fosfato de Ca, atribuyen su color a la presencia en su composición de polvo de hueso, ya que indican que el color de los huesos machacados (ocre) es similar al que presenta la pátina.

**Franzini (1995)** menciona la presencia de una pátina marrón en la Columna de Marco Aurelio (Roma 180 D de J.C) y defiende el origen artificial del color en las pátinas refiriéndose a la existencia de la miniatura de Jean Fouquet (Antiquities Judaïques, Bibliothèque Nationale de Paris, M.247, f 163) portada de la presente tesis

doctoral, donde a la derecha de la miniatura se observa a un trabajador pintando el mármol blanco con un pigmento amarillo, lo que a su parecer apoya la teoría de un origen artificial de estas pátinas. **Benzzi et al. (2008)** atribuyen el color de la pátina a la presencia de un pigmento de tierra y **Droghini et al. (2009)** que distinguen varios tipos de pátinas en la catedral de Siena (tipo G1 de color naranja-marrón, tipo G2 de color marrón amarillento, tipo GE de color amarillo-marrón, tipos R1, R2, R3 de los que no describen el color macroscópico exacto, y una película de color blanco sucio o amarillo pálido indistinguible de otras tinciones superficiales producidas por otros procesos) atribuyen el color por un lado al uso de aceite de linaza, del que señalan que en el caso por ellos estudiado -Catedral de Siena- se aplicaba más homogéneamente gracias al uso de negro de carbón que es capaz de atenuar las frecuentes variaciones cromáticas de este tipo de material y por otro a la presencia de ocre y **Barone et al. (2008)** atribuyen la coloración de la pátina, naranja-marrón, de la catedral de S. Giorgio (Ragusa Ibla, Sicilia) a la aplicación de un revoco de yeso con óxidos de hierro. **García de Miguel (2011)** no expresa directamente el origen del color pero si indica que existen tierras que actúan como pigmentos en las jabelgas ocre de la iglesia de Santa María de Aranda de Duero (Burgos). La palabra jabelga designa una mezcla de cal, polvo de mármol (marmolina) y agua por lo que estaría de este modo asumiendo su origen artificial. **Calia et al. (2011)** atribuyen el color de algunas muestras a la adición de pigmentos a base de aluminosilicatos (arcillas) mientras que de otras advierten que no pueden distinguir claramente si su presencia es debida a la adición de este componente o a la acumulación de polvo atmosférico como ya han apuntado otros autores.

En cuanto al origen natural no biológico del color **Kouzelis et al. (1989)** atribuyen el color de las pátinas del Partenón a la presencia de óxidos de Fe probablemente precipitados como polvo sobre la superficie. Posteriormente **Kouzelis y Tolias (1996)** afirman que el color de los monumentos de Delphi es diferente de los otros monumentos del Ática debido a la presencia de bauxita que contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60,55%) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (35%) y está muy extendida en el área, defendiendo de nuevo la teoría de que el color se debe a las deposiciones de aluminosilicatos con Fe asociado procedentes del polvo atmosférico. **Álvarez de Buergo Ballester (1997)** describe la presencia de una costra anaranjada en el Convento de la Madre de Dios (Alcalá de Henares, Madrid) que contiene silicatos procedentes de partículas de polvo arrastradas por el viento que se han adherido a la pátina y, **López de Azcona et al. (2001)**, aunque atribuyen la causa del

color a la presencia de arcillas tampoco descartan que en la pátina más superficial, de las dos que describen en su trabajo, la acumulación de arcilla sea debida a la adhesión de partículas transportadas por el viento. **Valls del Barrio et al. (2002)** al caracterizar las pátinas rojizas y naranjas en la catedral de Lérida sugieren que el color depende, aparte del lavado superficial, de la incorporación de óxidos e hidróxidos de hierro procedentes del polvo atmosférico o debidos a la actividad biológica, causa, esta última, que se referirá posteriormente. Por otra parte apuntan que el color rojizo es debido al hidróxido de hierro y al hematites coloidal que se encuentra en concentraciones menores al 1%. **García de Miguel (2011)** atribuye la presencia de una capa de oxalatos de color gris oscuro en la Iglesia de San Pablo de Valladolid a la suposición de que se trataba de una capa aceitosa (quizá aceite de linaza) transformada posteriormente en una capa de oxalatos y que debe su color oscuro a la capacidad de esa capa, debido al contenido en aceite, para que se adhiera la suciedad.

En cuanto al origen biológico **Krumbein (1992)** considera que el color, naranja-amarillo o marrón rojo, de las pátinas podría ser causado por “Sporopollenin”, un producto de oxidación del beta-caroteno que frecuentemente tiñe el mármol de color amarillo-miel transformándolo a marrón-caramelo. También menciona que los principales minerales, oxalatos o fosfatos, constituyentes de las pátinas son habitualmente incoloros, mientras que las coloraciones que presenta la pátina señalan a minerales de Fe o Mn, e indica que la presencia de algas y cianobacterias en la superficie del mármol proporciona “tintes” amarillos o naranjas en parte debidos a la oxidación del hierro y en parte a la pigmentación producida por carotenos y carotenoides procedentes de microorganismos. Asimismo expone que, en el caso de organismos fototróficos, que habitan en las rocas, existen varias posibilidades para explicar el color variable del rojizo, naranja al marrón: a) phycobiliproteínas, b) carotenos y carotenoides y c) productos de degradación de la clorofila. Además, basándose en su experiencia indica que las “tinciones” rojas pueden ser debidas, en orden de probabilidad, a:

- 1) Derivados de la clorofila y carotenos.
- 2) Melaninas de hongos o sus precursores y derivados.
- 3) Minerales de Fe y Mn (incluyendo óxidos, hidróxidos, oxalatos y fosfatos) producidos por bacterias, hongos y líquenes.

- 4) Oxalatos y fosfatos de calcio de origen biológico que han sido teñidos por Fe y Mn ya que por sí solos no presentan color o son amarillentos pero no rojos o marrones.
- 5) Óxidos de Fe y Mn y oxihidratos producidos bajo la influencia de una atmósfera de alteración oxidante.

De hecho, está comprobado (**Urzi y Realini, 1998**) que los microorganismos pueden ser generadores del color. **Urzi y Realini, (1998)** exponen ejemplos de varios de estos organismos así como del color que desarrollan sobre la piedra pero en su trabajo no muestran ninguna relación entre este fenómeno y la mineralogía de la pátina, por lo que no se puede saber si las pátinas que han estudiado había presencia de oxalatos o fosfatos. **García-Valles et al. (1996)** indican que como el color de las muestras es muy uniforme debe de ser producido por la presencia de un único pigmento y que como no se ha encontrado la presencia de Fe este debe ser orgánico. **Zagari et al. (2000)** adjudican los cambios de color de las pátinas de oxalatos de calcio de la torre románica de Loches (Touraine, Francia), a la habilidad observada en algunas variedades de bacterias y hongos de producir endo- y exo- pigmentos cuando éstas se han estudiado de forma aislada. **Valls del Barrio et al. (2002)** tomando como referencia la teoría de que la actividad biológica causa un cambio de color, atribuyen a ésta el origen del color de las pátinas de la catedral de Lérida, justificando la ausencia de signos de actividad biológica con la posible existencia de una antigua colonia de microorganismos de la que ya no quedan restos. Por su parte, **Alarcão y Macedo (2004)** también atribuyen la coloración de la pátina del interior de la iglesia de Almedina en Coimbra a la presencia de microorganismos. En **2006, Pavía y Caro** vuelven a describir las pátinas de la iglesia de San Esteban (Ábalos, La Rioja), del monasterio de Nuestra Señora de la Piedad (Casalarreina, La Rioja) y de la iglesia de San Bartolomé (Logroño, La Rioja) como ocre; describen además el color de la pátina de un edificio histórico de Valladolid como gris y las pátinas de tres edificios (Castillo Athlumney, Priorato de “St John’s” y Catedral de “St Peter & Paul”) del condado de Meath (Irlanda) como rosa. De las primeras no especifican cuál puede ser el origen del color pero de las pátinas (rosas) de Irlanda lo atribuyen a un origen biológico siguiendo las teorías de Krumbein.

Por otra parte se han realizado experimentos exitosos en laboratorio, en los que se ha conseguido reproducir el color de las pátinas incubando microorganismos sobre mármol de Carrara; así **Monte (2003)** consigue una pátina de oxalatos y fosfatos de color variable del beis al naranja-marrón tras incubar una colonia del hongo

*Sporotrichum*, aislado de la Torre de Pisa, sobre este mármol, y un año después, el mismo autor (**Monte, 2004**), consigue una pátina naranja-beis tras incubar el hongo *Aspergillus sp.*, aislado en la iglesia “Della Trinità” (Anguillara Sabazia (Roma)), sobre este mismo mármol. También se ha conseguido cambiar el color del mármol de blanco a marfil por medio del empleo de aceite de linaza (**Droghini et al. 2009**).

Otros argumentos a favor de defender el origen biológico del color es que estas coloraciones se encuentren en la roca sin estar ésta emplazada en el edificio o monumento, así **Del Monte (1990)** habla de la presencia de pátinas de oxalato cálcico en afloramientos naturales que presentan colores como el marrón oscuro, rosa o púrpura, rojo, rojizo, y **Garcia-Vallès et al. (2000)** describen pátinas que van del negro al beis-marrón y naranja en la cantera de mármol de Belevi (Efeso, Turquía), indicando que la composición mineral de la pátina no está relacionada con los diferentes colores. Posteriormente **Garcia-Vallès et al. (2002)** vuelven a describir la presencia de una pátina naranja en afloramientos naturales de ésta cantera, aunque en esta ocasión no hacen referencia al origen del color. Sin embargo, la existencia de pátinas coloreadas en canteras no tiene por qué indicar que todas ellas son de origen natural, así **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)** al describir la pátina encontrada en el Palacio de Nuevo Baztán comparan los valores cromáticos de la pátina con los colores de la piedra, tanto de la fachada como de cantera, encontrando que los valores son diferentes ya que el color de la pátina presenta mayor índice de amarillo y parámetros cromáticos  $a^*$  y  $b^*$  más elevados que el de la roca.

### 3.3 La mineralogía

A lo largo de los años se ha estudiado cómo las pátinas a las que nos referimos, presentan una mineralogía diversa, siendo los minerales principales, la calcita, los oxalatos de calcio, en sus fases monohidratada (whewellita) y dihidratada (weddellita), los fosfatos de calcio (p. ej. hidroxiapatito), el yeso, y, en menor medida, los silicatos. Estos minerales son los más frecuentes, pero ello no implica que en una misma pátina hayan de aparecer todos los minerales mencionados. La característica, mineralógica, definitoria de este tipo de pátinas, junto con las características texturales o cromáticas, es la existencia de al menos oxalatos y/o fosfatos de calcio. La posible presencia de



minerales de la arcilla es difícil de determinar por medio de Difracción de Rayos X (DRX) debido al límite de detección del equipo (5%). Además, al trabajar con escasa cantidad de muestra tampoco es posible hacer una separación para su estudio mediante agregados orientados. En el apartado de discusión de resultados 6 se profundizará en los aspectos relativos a los minerales de la arcilla teniendo en cuenta, las posibilidades que ofrecen otras técnicas analíticas que podrían ayudar a resolver esta problemática.

Siempre se ha hecho gran hincapié en el estudio de los oxalatos, debido a que el descubrimiento del mineral denominado “Thierschit” por Liebig en 1853, posteriormente denominado whewellita, puso en evidencia una característica especial de este tipo de recubrimientos, que los diferenciaba de los usualmente conocidos, como por ejemplo los formados por yeso (enlucidos) o calcita (lechadas de cal). Esto, unido al desconocimiento sobre su posible origen incentivó las investigaciones de recubrimientos con oxalatos en su composición, hasta el punto de dedicar dos congresos monotemáticos al estudio de “películas de oxalato” (VV.AA. 1989, VV.AA. 1996). A continuación se refieren, principalmente, los antecedentes relacionados con el oxalato de calcio, ya que es en lo que se han centrado la mayoría de los autores, no sin olvidar, que este tipo de pátinas presenta una mineralogía más amplia, por lo que, así mismo, se exponen los antecedentes referidos al resto de constituyentes. Para hablar con más objetividad de la mineralogía presente, una de las primeras ideas que surge es la de realizar una recopilación de los minerales referidos en los distintos trabajos llevados a cabo hasta el momento. Ya en 1987, **Del Monte et al.** hicieron una recopilación de la aparición de oxalatos tanto en monumentos como en afloramientos naturales. En la tabla 8 se muestra parte de la recopilación llevada a cabo por estos autores seleccionando únicamente las apariciones de oxalatos en monumentos (se ha preferido mostrar la recopilación de la aparición en afloramientos naturales en la tabla 11 junto con datos aportados por otros autores). **Del Monte et al. (1987)** indican además la presencia de whewellita y weddellita en otros monumentos italianos: en las Tablas Palatinas de Matera (s. IV a. C.), en las murallas de la ciudad de Gela (s. IV a. C.), en el Arco de Trajano de Benevento (s. II), en el Arco de Constantino de Roma (s. IV), en el Mausoleo de Teodoro en Ravena (s. VI), en la Torre de la Campana en Chiusi (s. VI), en la Catedral de Massa Maritima en Grosseto (s. XI), en el Palacio comunal de Norcia (s. XII), en las abadías de S. Eutezio y Sassovivo en Perugia (ambas, s. XIII), en la Catedral de San Benedetto en Norcia (s. XIV), en la Catedral de Pienza en Siena (s. XV), en el Templo

de Malatestiano en Rimini (s. XV), en las murallas de la ciudad de Camerino (s. XV), en la Catedral de S. Petronio en Bolonia (s. XV), y en la Columna de los Franceses en Ravena (s. XVII).

Tabla 8. Recopilación de la existencia de oxalatos en monumentos italianos llevada a cabo por **Del Monte et al. (1987)**. Modificada de **Del Monte et al. (1987)**. Ank: ankerita, Ap: apatito Cc: calcita, Dol: dolomita, Gy: yeso, Qz: cuarzo, U: uricita, Wh: whewellita, Wd: weddellita.

| Monumento              | Litología      | Lugar              | Edad        | Mineralogía             |
|------------------------|----------------|--------------------|-------------|-------------------------|
| Arco de Augusto        | Mármol         | Rimini             | s. I a. C.  | Wh, Wd, Cc, Ap          |
| Arco de Trajano        | Mármol         | Ancona             | s. I. d. C. | Wh, Wd, Gy, Ap          |
| Columna de Trajano     | Mármol         | Roma               | s. II       | Wh, Wd, Cc, Gy, Qz      |
| Arco de Séptimo Severo | Mármol         | Roma               | S. III      | Wh, Cc                  |
| Catedral S. Maria Ass. | Caliza, mármol | Torcello (Venecia) | s. XI       | Wh, Wd, Gy, Q           |
| S. Stefano             | Caliza         | Bolonia            | s. VI-XI    | Wh, Wd, Cc, Gy, Ap      |
| S. Francesco           | Caliza, mármol | Asís               | s. XII      | Wh, Wd, Cc, Gy          |
| Catedral               | Caliza, mármol | Reggio Emilia      | s. XIV      | Wh, Wd, Cc, Gy, Ank, U  |
| S. Maria in Por.       | Caliza         | Ravena             | s. XVI      | Wh, Wd, Cc, Gy, Qz      |
| Afloramiento natural   |                |                    |             |                         |
| Alpes Apuanos          | Mármol         | Massa-Carrara      |             | Wd, Cc, Qz              |
| Monte Subasio          | Caliza         | Asís               |             | Wh, Wd, Cc, Qz          |
| Isla Palmanova         | Caliza         | La Spezia          |             | Wh, Wd, Cc, Gy, Qz, Dol |

Dos años después, **Mariottini et al. (1989)** recopilaron toda la información existente sobre los estudios de distintas superficies llevados a cabo en el *Laboratori di Prove sui Materiale e di Chimica del Istituto Centrale per il Restauro* (Roma) hasta el año 1989 (fecha de la publicación), seleccionando aquellas en las que se habían detectado oxalatos y elaborando una extensa tabla. En la tabla 9 se presenta una modificación de la tabla original presentada por estos autores. Aunque, en un principio, en su trabajo se refieren a superficies lapídeas, incluyen también datos de la existencia de oxalatos de calcio sobre bronce, superficies pictóricas, pintura mural, pintura al fresco o escayola.

Es destacable mencionar, al igual que hacen los autores, que en muestras pertenecientes al siglo XIX o fechas posteriores no encontraron oxalatos.

Tabla 9. Datos sobre el estudio de distintas superficies llevado a cabo en el *Laboratori di Prove sui Materiale e di Chimica del Istituto Centrale per il Restauro* (Roma) hasta el año 1989. Modificada de **Mariottini et al. (1989)**.

| Localización                                    | Época        | Substrato                                 | Tipo de obra   | Tipo de muestra  | Mineralogía y otros componentes  |
|---|--------------|---|--|--|--|
| Castillo de Eurialo, Pilar bizantino (Siracusa) | S. IV a. C.  | Calcarenita                               | Sillar   | Pátina biológica   | Weddellita, yeso, halita, calcita  |
| Teatro de Marcello (Roma)                       | S. I a. C.   | Travertino                                | Paramento  | Estrato negro  | Weddellita, whewellita, yeso, calcita  |
| Arco de Tito (Roma)                             | S. I d. C.   | -Mármol<br>-Travertino<br><br>-Travertino | -Bajo relieve<br>-Basamento (zona excavada en el 1900)<br>-Zona restaurada 1819-1822 | Estrato rosa   | -Whewellita, yeso, calcita<br>-No hay<br><br>-Whewellita   |
| Foro de Nerva (Roma)                            | S. I d. C.   | -Mármol<br><br>-Mármol                    | -Friso<br><br>-Excavado en 1913  | Costra y pátina  | -Weddellita, whewellita, calcita, yeso<br>-No hay  |
| Columna Trajana (Roma)                          | S. I d. C.   | Mármol                                    | -Bajorrelieve<br><br>-Morteros restaurados en 1906                                   | -Estratos rosáceo superficie<br>-Estratos rosáceo interno                  | -Wh, Cc, Gy<br>-Wh<br>-No hay  |
| Columna de Marco Aurelio (Roma)                 | S. II d. C.  | Mármol                                    | Bajorrelieve   | -Costra negra<br><br>-Debajo de la costra<br><br>-Alvéolos<br>-Pátina rosa | -Weddellita, whewellita, yeso, calcita, nitratos<br>-Weddellita, whewellita, yeso, calcita<br>-Whewellita, calcita, yeso<br>-Whewellita, calcita |
| Portico d'Otavvia (Roma)                        | S. II d. C.  | Mármol                                    | Entablamento   | Pátina marrón  | Weddellita, yeso   |
| Relieve de Paris (Roma)                         | S. II d. C.  | Mármol                                    | Bajorrelieve   | Estrato blanco   | Weddellita, whewellita, calcita, fosfato de Ca   |
| Arco de Séptimo Severo (Roma)                   | S. III d. C. | Mármol                                    | -Bajorrelieve<br>-Mármol sup. de fractura no reciente                                | Estrato rosáceo  | -Weddellita, whewellita, calcita<br>-No hay  |
| Arco de Constantino (Roma)                      | S. IV d. C.  | Mármol                                    | Bajorrelieve   | Estrato rosáceo  | Weddellita, whewellita, calcita  |
| Templo de Saturno (Roma)                        | IV d. C.     | Mármol                                    | Bajorrelieve y paramento   | Estrato rosáceo  | Weddellita, whewellita, calcita, yeso  |
| Templo de Rómulo (Roma)                         | S. IV d. C.  | Mármol                                    | Bajorrelieve   | Estrato rosáceo  | Weddellita, whewellita, calcita, yeso  |

| Localización   | Época       | Substrato   | Tipo de obra             | Tipo de muestra   | Mineralogía y otros componentes  |
|--|-------------|---|--------------------------|---|--|
| Abadía de Farfa  | S. IX       | Mármol  | Portal (jambas)          | Pátina marrón   | Whewellita, calcita  |
| Catedral de Salerno  | S. XII      | Bronce  | Puerta                   | Pátina marrón   | Whewellita   |
| Claustro de S. Cosimato (Roma)   | S. XI-XII   | Mármol  | Columna                  | -Incrustación negra sobre piedra no alterada  | Weddellita, yeso, halita   |
| Claustro de la Catedral de Monreale (Palermo)                            | S. XII      | Mármol  | Columnas                 | -Pátina rosa sobre parte original<br>-Pátina marrón sobre superficie restaurada           | -Weddellita, whewellita, calcita, yeso<br>-No hay  |
| Luneta del Pórtico de la Iglesia de S. Zeno. (Verona)                    | S. XII      | Mármol policromo  | Bajorrelieve             | -Estrato pictórico<br>-Pátina rosácea/amarillenta   | -Weddellita, whewellita, calcita, yeso, malaquita, azurita, cinabrio<br>-Weddellita, whewellita, yeso, calcita                                 |
| Portal de Asís, Catedral de S. Rufino (Asís)                             | S. XII-XIII | Caliza, piedra de Asís  | Bajorrelieve             | -Polvo superficial<br><br>-Incrustaciones negras superficiales<br><br>-Escayola levantada | -Yeso, weddellita, calcita, nitratos y nitritos. Hay guano<br>-Weddellita, calcita, yeso, nitratos<br><br>-Weddellita, calcita, yeso, nitratos |
| Baptisterio de Parma   | S. XIII     | Rojo de Verona  | Paramento                | Depósito de eflorescencias negruzcas  | Weddellita, yeso, nitratos, calcita  |
| Abadía de Collemagio (l'Aquila)  | S. XIII     | Caliza  | Paramento con friso      | Incrustación blanca   | Whewellita, yeso, calcita  |
| Madonna en trono con niño. Portal de la Catedral de Orvieto              | S. XIV      | -Mármol y "alabastro calcáreo" <sup>4</sup><br><br>-Mármol (s. XVIII) | Escultura policroma      | -Estrato pictórico<br><br>-Estrato marrón   | -Weddellita, whewellita, pigmentos varios<br><br>-Weddellita, whewellita, pigmentos varios   |
| Vidriera de Giovanni de Bonino. Galleria Nazionale dell'Umbria (Perugia) | S. XIV      | Vidrio  |                          | -Depósito superficial<br>-Parte interna<br>-Parte externa                                 | -Aceite y cera<br>-Weddellita, calcita, yeso<br>-Whewellita, weddellita, anglesita   |
| Arco escalinata (Verona)   | S. XIV      | Caliza  | Escultura con policromía | -Pátina negra<br>-Costra con policromía<br>-Policromía                                    | -Weddellita, yeso, calcita<br>-Weddellita, yeso, calcita, nitratos<br>-Weddellita, yeso, calcita   |
| Estatua del "Giants" Catedral de Aosta                                   | S. XIV-XV   | Anhidrita   | Escultura                | Fragmento de zona de fractura   | -Weddellita, whewellita, yeso, anhidrita   |
| Catedral de S. Venanzio, Camerino  | S. XV       | Caliza  | Portal                   | Superficie descamada (superficie externa)   | -Weddellita, yeso, calcita   |
| Arco de Alfonso de Aragón (Nápoles)                                      | S. XV       | Mármol  | -Bajo relieve y          | -Costra negra   | -Weddellita, whewellita, calcita, yeso   |

<sup>4</sup> Forma popular con la que se denomina a ciertas calizas.

| Localización   | Época                | Substrato                   | Tipo de obra             | Tipo de muestra  | Mineralogía y otros componentes  |
|--|----------------------|-----------------------------|--------------------------|--|--|
|  |                      |                             | paramento                | -Estrato gris-rosáceo<br>-Pátina   | -Whewellita  |
| Claustro de S. Maria sobre Minerva (Roma)                        | S. XV (finales)      | -Mármol<br>-Fresco          | Tumba                    | -Pátina adherente<br>-Eflorescencia  | -Weddellita, yeso, calcita<br>-Weddellita, yeso, arcanita <sup>5</sup> , nitratos          |
| Tumba de Akbar (Agra, India)                                     | S. XVI               | Mármol                      | Paramento                | Estrato negro  | Weddellita, calcita  |
| Madonna delle Anime Oranti (Roma)                                | S. XVI               | Mármol                      | Escultura                | -Polvo superficial<br>-Costra negra<br>-Material debajo de la costra               | -Whewellita, yeso, calcita<br>-Weddellita, yeso, calcita<br>-No hay                        |
| Ex-convento SS. Severino e Sossio, Nápoles. Claustro del Platano | S. XVI               | Fresco                      | Superficie               | Eflorescencia superficial  | Weddellita, yeso, halita, calcita, nitratos  |
| Catedral de S. Salvador (Venecia)                                | S. XVI               | Caliza, piedra de Istria    | Paramento con escultura  | Costra negra   | Weddellita, yeso, calcita  |
| Logia del Palazzo Massimo (Roma)                                 | S. XVI               | Pintura mural               | Estrato pictórico        | Estrato pictórico  | Weddellita, pigmentos varios   |
| Novellara (Modena)   | S. XVI               | Pintura mural               | Superficie pictórica     | Depósito sobre policromía  | Weddellita, yeso, calcita  |
| Fuente del Moisés (Roma)   | S. XVI               | -Mármol<br>-Revoco          | Escultura                | -Estrato coloreado<br>-Rojo/amarillo   | -Wd, Wh, Gy, Cc<br>-Wd, Wh, Gy, Cc   |
| Mezquita del Fuerte (Agra, India)                                | S. XVII              | Mármol                      | Paramento                | Estrato negro  | Weddellita, calcita  |
| Ángel Anunciación. F. Mochi Orvieto                              | S. XVII (principios) | Mármol                      | Escultura                | -Superficie pulida<br>-Superficie no pulida  | Weddellita, calcita  |
| Anunciación de la Virgen, Orvieto                                | S. XVII (principios) | Mármol                      | Escultura                | -Superficie pulida<br>-Superficie no pulida  | Weddellita, calcita  |
| Puerta Flaminia: estatua de F. Mochi (Roma)                      | S. XVII              | Mármol                      | Escultura                | Costra negra adherente   | Weddellita, yeso, calcita  |
| Fontana de los Tritones (Roma)                                   | S. XVII              | Travertino                  | Escultura                | -Costra negra<br>-Estrato marrón debajo de costra negra<br>-Incrustación con algas | -No hay oxalatos, calcita, yeso<br>-Weddellita, calcita, yeso<br>-No hay oxalatos, calcita |
| Catedral de S. Luigi di Francesi (Roma)                          | S. XVII              | Mármol L'aquila<br>L'aquila | Estatua                  | -Pátina negruzca<br>-Pátina blanquecina  | -Weddellita, whewellita, yeso, calcita<br>-Weddellita, calcita, yeso                       |
| Claustro de S. Nicola de Tolentino                               | S. XVII              | Enlucido                    | Pintura mural            | -Pátina superficial  | Weddellita, yeso, calcita  |
| Santa Croce (Lecce)  | S. XVI-XVII          | Calcarenita                 | Escultura                | -Pátina blanquecina<br>-Pátina amarillo-marrón                                     | -Weddellita, yeso, calcita<br>-Weddellita, yeso  |
| Catedral SS. Annunziata. Fachada Sulmona (L'Aquila)              | S. XVIII             | Mármol y calcarenita        | Bajorrelieve y paramento | -Incrustación superficial (con residuo de policromía)<br>-Escayola levantada       | -Weddellita, yeso, calcita, nitritos<br>-Weddellita, yeso, calcita, nitritos               |

<sup>5</sup> Arcanita: sulfato de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Como se ha mencionado anteriormente, y se ha podido apreciar en la tabla 9, el oxalato de calcio no aparece únicamente en el tipo de pátinas que estamos estudiando sino que también existe en obras pictóricas, sobre metales o en costras negras. Sin embargo, el hecho de que su origen no esté claramente identificado, y la controversia que ello conlleva, ha derivado en que este tipo de pátinas se hayan venido a denominar, en algunas ocasiones y tal como se ha referido en el apartado 3.1, películas de oxalatos, y que la investigación se haya centrado principalmente en determinar el origen de los mismos. Si bien es cierto que en algunos casos se pueden encontrar películas formadas únicamente por oxalatos, en otras ocasiones éstos aparecen junto a otros componentes. Así, no es lo mismo hablar de una costra negra que de un estrato pictórico que presenta oxalatos. A pesar de ello y debido a la importancia que el estudio del oxalato ha tenido históricamente, en estos antecedentes se recogerá información puntual sobre la presencia de oxalatos en costras negras, aunque no sea estrictamente el objeto de esta tesis, como ya se ha realizado en la recopilación sobre el color de las pátinas, con el ánimo de no desvirtuar la información original que proporcionan los autores en sus artículos. Así pues, y siguiendo las iniciativas que en 1987 y 1989 tomaron **Del Monte et al. (1987)** y **Mariottini et al. (1989)**, se presentan en estos antecedentes, por un lado, dos tablas (tabla 10 y 11) en las que se incluyen datos sobre la aparición de whewellitita en afloramientos naturales -la tabla 10, resultante de una modificación de la tabla realizada por **Quellmalz (1989)** en la que se recogen datos hasta el año 1954 y la tabla 11 en la que se incluyen ejemplos posteriores, entre ellos los recopilados por **Del Monte et al (1987)**-. Y, por otro lado, se presenta una tabla con algunos ejemplos de aparición de oxalatos sobre superficies no pétreas de monumentos, edificios históricos u obras de arte (tabla 12). Por último, se incluye una recopilación de la mineralogía de las pátinas estudiadas por distintos autores, sobre superficies pétreas de monumentos, edificios o esculturas (Anexo I). En ella no se incorporan los datos ya expuestos en la tabla 9 ni los obtenidos como resultado de la presente tesis. En esta última recopilación se ha tratado de no obviar ningún trabajo, pero debido al gran volumen de estudios publicados y de su continua aparición, no se puede asegurar que todos hayan sido incluidos.

El Anexo I recoge en forma de tabla el monumento de procedencia, la época constructiva o la fecha en que fue restaurado, el substrato y la mineralogía. Además, existen estudios sobre ciertos monumentos que han sido incluidos en distintos trabajos, como por ejemplo los estudios de la pátina de la Iglesia de la Madonna dell'Orto en

Venecia (**Fassina et al., 1994, 1995, 1996**) o de la pátina del Palacio de Nuevo Baztán, Madrid (**Alvarez de Buergo et al., 2000, 2002 y Alvarez de Buergo y Fort Gonzalez, 2003**). A pesar de que el incluir estos monumentos varias veces en la tabla supone una repetición, se ha decidido presentar los datos de esta manera para que se pueda acceder a toda la información disponible de estos trabajos, ya que en cada publicación se puede tener acceso a detalles y datos complementarios entre sí.

Tabla 10. Tabla modificada de Quellmalz (1989). Aparición de whewellita hasta el año 1954, en afloramientos naturales.

| Localidad                                    | Fecha | Descubridor            | Paragénesis   |
|--|-------|------------------------|---|
| Freiberg, Alemania                           | 1886  | A. Weisbach            | Calcita, plata nativa   |
| Zwickau, Alemania (Hilfe Gottes shaft)       | 1889  | A. Frenzel             | Calcopirita, "Brownspar" (en carbón)  |
| Most (Brůx), Bohemia (Venusshaft)            | 1898  | F. Becke               | Discos radiofibrosos próximos a restos de plantas en lignitos (120 m profundidad) |
| Slany (Schlan), Bohemia (Theodorshasft)      | 1908  | F. Slavík              | Ankerita y Barita (en una brecha de dislocación en carbón)                        |
| Neubannowitz, Alemania (Glückaufschacht)     | 1909  | Jezek                  | Calcita, pirrotita, marcasita (en carbón)   |
| Urbeis (Alsacia, Francia) Mina St. Sylvestre | 1909  | Ungemach u. Dürrfeld   | Venas mineras   |
| Duchov (Dux), Bohemia (Gutmannsshaft)        | 1911  | Jezek                  | En fallas, en lignito   |
| Reczk, Hungría Lahoca-hegy                   | 1925  | U. Zzivny              | Dolomita, cuarzo, sulfuros (en venas mineras)                                     |
| Cavnie (Kapnikbanya) Rumania                 | 1926  | S. Koch                | Sulfuros (en venas mineras)   |
| Hoheneggelsen nuar Hilcesheim, Alemania      | 1955  | F. Lippmann            | Barita, siderita, calcita (cavidades en arcillas cretácicas)                      |
| Havce, Montana (Estados Unidos)              | 1954  | W.I. Pecora, J.H. Kerr | Cavidades en arcilla septaria <sup>6</sup> en calizas marinas                     |

Además de los monumentos reflejados en el Anexo I, **Navarro-Gascón et al. (1996)** afirman que, a lo largo de su experiencia personal han encontrado la presencia de pátinas (no queda claro si de oxalatos ya que no presentan resultados mineralógicos) en el Museo de Santa Cruz (Toledo), el Palacio del Infantado (Guadalajara), en San Juan de los Caballeros (Segovia), en Santa María la Mayor (Fuentepelayos, Segovia), en el Claustro de la Catedral de Cuenca, en el Museo Provincial de Logroño, en el Museo Provincial de Huesca, y en el Monasterio de Guadalupe (Cáceres).

<sup>6</sup> Arcilla septaria: concreción de forma nodular o aplanada constituida por una masa arcilloso-calcárea atravesada por una red de canales rellenos de calcita.

Tabla 11. Ejemplos de la aparición de oxalatos en elementos naturales.

| Autor  | Substrato pétreo   | Lugar   | Mineralogía   |
|--|--|---|---|
| Appolonia et al.<br>(1996a)                              | Calizas arcillo arenosas   | Provincia de Bolonia (Italia).<br>Formación Antognola, valles del<br>Savea e Idice        | FT-IR: silicatos, carbonatos y trazas de oxalatos   |
|  | Caliza arcillosa   | Provincia de Bolonia (Italia).<br>Formación Monte Morello, valle del<br>Idice.            | DRX: cuarzo, calcita, posible presencia de oxalato.<br>FT-IR: silicatos, carbonatos y trazas de oxalatos  |
|  | Arenisca   | Provincia de Bolonia (Italia).<br>Depósitos Pliocenos de los<br>Apeninos, valle del Zena. | DRX: cuarzo, calcita, feldespato, clorita, serpentina.<br>Posible presencia de oxalato.   |
| Del Monte y Sabbioni (1983)<br>y Del Monte et al. (1987) | Minerales autigénicos en sedimentos  | Mar de Weddel (Antártida)   | No especifican  |
|  | Suelos. Producto de la reacción entre material calcáreo y el ácido oxálico segregado por organismos  |   | No especifican  |
|  | Asociado a distintos minerales de calcio en concreciones septarias. Su génesis se atribuye a la reacción entre sales de calcio y el ácido oxálico generado por la descomposición de la materia orgánica. |   | No especifican  |
|  | Sedimentos calcáreos   | Florida   | No especifican  |
|  | Depósitos de turba del Holoceno y en sedimentos ricos en materia orgánica.   |   | No especifican  |
|  | Concreciones carbonáticas. Se piensa formadas por la oxidación del ácido cítrico y su posterior reacción con sales de calcio.  | Kuznetsk (Rusia)  | No especifican  |
|  | Rocas ofiolíticas  | Apeninos, Italia  | No especifican  |
|  | Arena de los ríos Sanguinery y St. Lawrence. Se piensa que se deben a la presencia de fibras de madera ricas en ácido oxálico  | Canadá  | No especifican  |
|  | En minas de Uranio   | San Juan Country, Utah, EE.UU.  | No especifican  |
| Del Monte<br>et al.<br>(1987)                            | Mármol   | Alpes Apuanos, Massa-Carrara,<br>Italia   | Weddellita, calcita, cuarzo   |
|  | Caliza   | Monte Subasio, Asís, Italia   | Whewellita, weddellita, calcita, cuarzo   |
|  | Caliza   | Isla Palmanova, La Spezia, Italia   | Whewellita, weddellita, calcita, yeso, cuarzo, dolomita   |
| García-Valles<br>et al. (2000,<br>2002)                  | Mármol   | Cantera de Belevi (Éfeso, Turquía)  | Principalmente calcita. En algunas muestras: pequeñas cantidades de oxalatos (weddellita sólo en la capa que llama costra microestromatolítica y en poca cantidad). En García-Valles et al. (2002) mencionan la presencia de cuarzo y cantidades menores de dolomita. |



Tabla 12. Ejemplos de aparición de oxalatos sobre superficies no pétreas de monumentos, edificios históricos u obras de arte.

| Autor                         | Substrato  | Localización   | Mineralogía   |
|-------------------------------|--|--|---|
| Mazzeo et al. (1989)          | Portal de bronce   | Catedral de Loreto (AN), Italia (Portal central de bronce, s. XVI)   | Oxalato de cobre, yeso, atacamita, cuarzo y calcita. Weddellita y whewellita (en menor cantidad que la weddellita y en partes bajas)  |
| Appolonia et al. (1989)       | Frescos  | Catedral de Aosta, Italia. Época Otoniana (s. X-XI)  | Yeso, calcita y menores cantidades de weddellita. La presencia de weddellita excepto en una muestra siempre está ligada al yeso.  |
| Parrini y Pizzigoni (1989)    | Estucos  | Palacio "Te", Mantua, Italia (s. XVI)  | Yeso, calcita, dolomita, silicatos y oxalatos (determinados con FTIR)   |
| Lazzarini y Salvadori (1989)  | Puerta de bronce (Incluido en Anexo I)                                     | Iglesia de S. Zeno, Verona, Italia   | Weddellita asociada a yeso, cuarzo y calcita<br>Weddellita asociada a yeso y cuarzo (no se encuentra calcita sobre el bronce)   |
| Rossi Manaresi et al. (1989a) | Estuco aplicado sobre arenisca (Incluido en Anexo I)                       | Palacio de Arnolfo S. Giovanni Valdarno (Arezzo, Italia)   | Whewellita (escasa cantidad) en un estuco de yeso con pigmentos añadidos  |
|                               | Calcarenita y sobre estrato de yeso (Incluido en Anexo I)                  | Basílica de S. Nicola, Tolentino (Macerata), Italia  | Weddellita  |
|                               | Ladrillo ("laterizio" romano)  | Cortili di Casa Romei, Ferrara, Italia   | Weddellita (en zonas sin líquenes) y presencia de whewellita en el interior de los talos de un líquen que cubre el mortero de junta   |
|                               | Arenisca (piedra Serena), ladrillo, mármol, enlucido (Incluido en Anexo I) | Área arqueológica de Fiesole, Italia   | Especies de líquenes que en su interior contienen oxalatos. Cantidades discretas de whewellita y trazas de weddellita   |
| De la Torre et al. (1995)     | Revocos interiores y exteriores  | La Alhambra, Granada, España   | Whewellita y weddellita   |
| Chiari et al. (1996a)         | Pinturas murales   | Capilla Sixtina y otras. Vaticano.<br>-Capilla Sixtina (Juicio final). Repintados posteriores, ejecutados en tempera y en fresco, y en la pintura del cielo original<br>-pintura "Historias de Moisés" de Botticelli y en las pinturas de "Beato Angelico" de la Capilla Niccolina | Weddellita<br><br>Existen otros componentes según sea la procedencia de la muestra, yeso, calcita, etc., pero nunca especifican si se trata del substrato o de la pátina en sí, y, en otros casos lo que ocurre es que el oxalato aparece en una capa correspondiente a una pintura por lo que está mezclado con los otros componentes del pigmento |
|                               | Pintura mural medieval (s. XII)  | Abadía de Novalesa, Susa (oculta durante siglos)   | Whewellita y algo de weddellita   |

| Autor                                      | Substrato  | Localización   | Mineralogía  |
|--|--|--|--|
| Colombo et al. (1996)                      | Fachada de terracota y ladrillo  | Ca'Granda (Univeridad de Milán, s. XVII), Italia. Era un antiguo hospital construido en el siglo XV por Francesco Sforza | Oxalatos en el interior de la terracota y los ladrillos pero siempre en una cantidad menor al 0,5 %. En el exterior, se encuentran, en las capas definidas como grisáceas, presencia de oxalatos, sobre todo weddellita. En algunas de ellas también existe yeso y silicatos.  |
| Berlucchi y Ginanni Corradini (1996)       | Extracto pictórico del paramento sobre el ladrillo   | Palacio del Senado. Escaleras de Miguel Ángel (plaza de Campidoglio), Roma, Italia                                       | Trazas de calcita, oxalato de calcio (poco), silicatos y yeso. Análisis efectuado con FT-IR  |
| Bruni et al. (1996)                        | Estuco (de yeso) (incluido en Anexo I)   | Fachada de la iglesia de S. Paolo Converso, Fachada (s. XVII) iglesia (s. XVI). Milán, Italia                            | Weddellita y silicatos a parte del yeso del estuco Medido con espectroscopía micro-FTIR de reflectancia especular e infrarrojos de transmisión   |
| de la Torre López y Sebastián Pardo (1996) | Mortero de revestimiento   | Interior de la Torre de Comares, Material estudiado del s. XVI. La Alhambra, Granada, España                             | Calcita, weddellita, whewellita, yeso, cuarzo y filosilicatos  |
| Chiari (1996)                              | Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)   | Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a.C.  | Whewellita, flogopita, cuarzo, fluorapatito y cantidades menores de yeso   |
|  | Pinturas rupestres   | Monpantero, cerca de Susa, Piamonte, Italia, edad de Hierro, VI-V milenio a. C.  | Calcita, weddellita y algo de yeso en una de las muestras y en otra de las muestras calcita y yeso dominante además de whewellita, weddellita, aragonito, cuarzo, clorita y moscovita.   |
|  | Fresco   | Abadía de Novalesa cerca de Susa, Piamonte (Italia). Fresco posiblemente del s. XII-XIII                                 | Weddellita asociada a los pigmentos hechos de azurita y carbón   |
|  | Estuco   | Galería de Arte Moderna, s. XX, Roma, Italia   | Calcita, yeso y whewellita. La whewellita la obtiene tras analizarlo por segunda vez eliminando la calcita con HCl y el yeso con lavados. Indica que el pico inicial que le sugirió la presencia de oxalatos fue el de la weddellita pero que tras el lavado con agua se transformó en la fase más estable whewellita. |
| Polesello y Toniolo (1996)                 | Frescos. Además de los mencionados en esta tabla, hacen referencia a otras apariciones de oxalatos en frescos, estudiadas por otros autores. | Pinturas de Foppa en la capilla Portinari (Iglesia S. Eustorgio, Milán), 1468, restauradas en 1993                       | Yeso, calcita y weddellita. Determinado Con FT-IR.   |
|  |  | Pinturas del siglo XIV del Oratorio de S- Stefano (Lentate sul Seveso, Milán), s. XIV (último cuarto del siglo).         | Weddellita junto con yeso (componente principal) calcita y nitratos. Determinado con FTIR con celda de diamante.   |

| Autor                      | Substrato              | Localización  | Mineralogía   |
|----------------------------|------------------------|---|---|
| Watchman y Campbell (1996) | Pinturas rupestres     | -Parque Nacional de Kakadu (Angbangbang, Northern Territory)  | Secuencias de exterior a interior:<br>-Yeso-calcita (exterior), polihalita-anhidrita, whewellita-yeso-polihalita y whewellita-yeso (interior)             |
|                            |                        | -Sandy Creek 2 (cerca de Laura, Queensland)                   | -Whewellita-yeso (exterior), yeso (menos whewellita), whewellita-yeso (algo de polihalita), cuarzo-yeso (algo de whewellita)                              |
|                            |                        | -Walkunder Arch (cerca de Chillagoe, Queensland). Australia   | -Yeso-cuarzo con algo de whewellita (exterior), whewellita-yeso, cuarzo-arcilla whewellita, whitlockite ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (interior)       |
| Madariaga et al. (2006)    | Pintura mural          | Santa María de Lemoniz, País Vasco, España                    | Weddellita junto con diversos pigmentos según la zona de la pintura examinada. También acompañada de yeso o anhidrita.                                    |
| Nardini et al. (2006)      | Ladrillo               | Fachada (s. XV) de la iglesia Santo Stefano, Venecia (Italia) | Componentes mayoritarios: wh (exterior), cc y gy (capa intermedia) y cc (interior, del ladrillo). También hay cuarzo y silicatos. Técnica utilizada FT-IR |
| Nevin et al. (2008)        | Pintura mural (s. XVI) | Iglesia de Agios Sozomenos, Galata (Chipre)                   | Whewellita, weddellita y oxalato de cobre (mooloolita)  |
| Giamello et al. (2011)     | Ladrillo               | Palacio Binducci (s. XV y s. XVI), Siena (Italia)             | -Whewellita, ocre rojo  |
|                            |                        | Palacio Calusi-Giannini (s. XV), Siena, Italia                | -Weddellita, whewellita y ocre rojo   |
|                            |                        | Ayuntamiento, Siena, Italia                                   | -Weddellita, whewellita, ocre rojo y negro de carbón  |

Para poder observar la distribución de la aparición de las pátinas sobre piedra, independientemente del origen que se les haya atribuido, se han situado las localidades compiladas en las tablas 8 y 9, y en el Anexo I en distintos mapas (Fig. 1, 2 y 3); por una lado un mapa mundi en el que se han localizado todas las pátinas encontradas fuera de España e Italia (Fig. 1), y por otra parte sendos mapas de España (Fig. 2) e Italia (Fig. 3). Aunque en la época actual el monumento o escultura pueda encontrarse en un museo, en los mapas se ha señalado su emplazamiento original.



Fig 1. Mapa mundi mostrando la localización de las pátinas reseñadas en las tablas 8 y 9, y en el Anexo I, con la excepción de las encontradas en Italia y España.

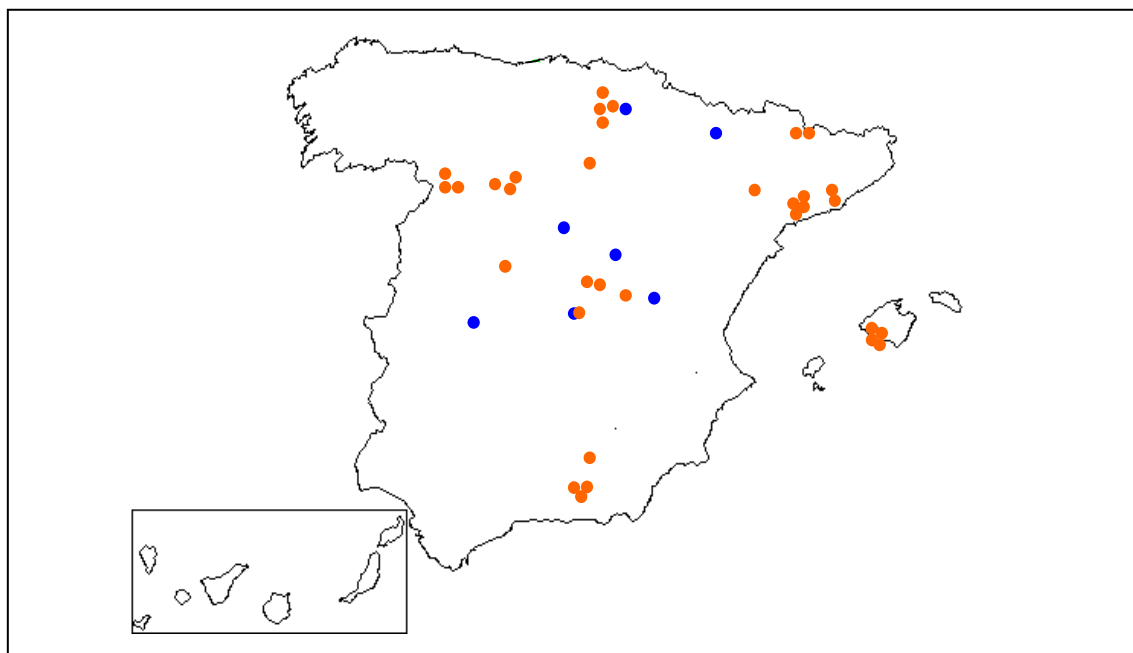


Fig 2. Mapa de España con la localización de las pátinas reseñadas en las tablas 8 y 9, y en el Anexo I (puntos naranjas). Los puntos azules señalan los monumentos citados por Navarro-Gascón en los que dice que hay pátinas pero en los que no se especifica su mineralogía.

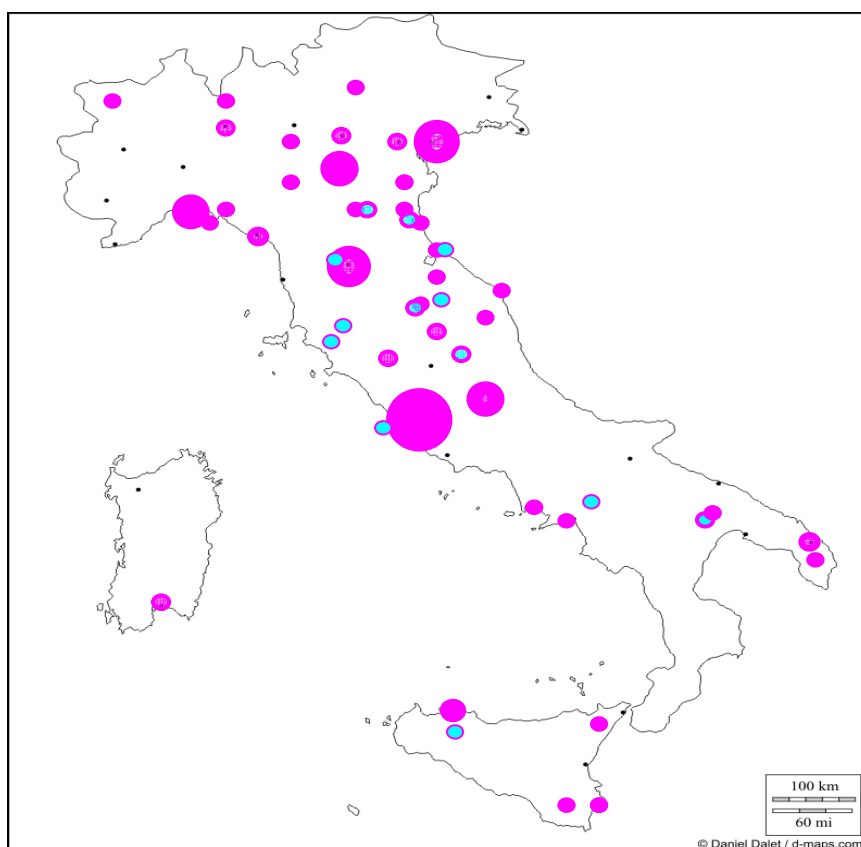


Fig 3. Mapa de Italia mostrando la localización de las pátinas reseñadas en las tablas 8 y 9, y en el Anexo I. También muestra la relación de monumentos, no incluida en la tabla 8 pero sí en el texto, de **Del Monte et al. (1987)**. Esta última relación se corresponde con los puntos marcados con azul en el interior.

Tras esta recopilación de la mineralogía encontrada en las diversas pátinas se exponen distintas consideraciones que han hecho algunos autores tales como la frecuencia de aparición de determinados minerales o su posible relación con su localización en el edificio o condiciones ambientales. Existen autores como **Mariottini et al. (1989)** que aportan una gran cantidad de datos, como ya se ha visto reflejado en la tabla 9; así, entre sus observaciones destaca que las muestras estudiadas en su laboratorio posteriores al siglo XIX no presentan oxalatos, también indican que la variedad de muestras que presentan procede de medioambientes distintos, ya sea por su exposición al exterior o no, o por la diversa climatología de los lugares de donde proceden, incluyendo, en el caso de las muestras de la India, el clima monzónico, lo que les lleva a concluir que el medio ambiente no es un factor determinante en la existencia de oxalato de calcio.

Por otra parte, **Mariottini et al. (1989)** elaboran una distribución estadística de la presencia de los oxalatos:

Sólo Wd 47%

Sólo Wh 15%

Wd y Wh 25%

Y los comparan con la estadística realizada por **Del Monte y Sabbioni (1987)**. Estadística esta última que se caracteriza por la inclusión de 295 muestras de las cuales 210 proceden de monumentos, 45 de artefactos y 40 de afloramientos naturales:

Wd 32%

Wh 46%

Wd y Wh 22%

Como se observa, la comparativa resulta ser contraria, ya que para los primeros autores la cantidad de weddellita es mucho mayor mientras que para los segundos lo es la cantidad de whewellita. **Mariottini et al. (1989)** precisan que ellos limitan los datos para realizar la estadística a un sólo tipo de muestras, la de los estratos amarillo-rosáceos llamados “scialbatura”, mientras que **Del Monte y Sabbioni (1987)** utilizan todos los tipos de muestra lo cual podría explicar esta diferencia.

En cuanto a la coexistencia de las dos fases, **Mariottini et al. (1989)** indican que ésta es posible pero que todavía no está claro lo que hace que aparezca una u otra fase; lo que sí apuntan es que la transformación de weddellita a whewellita es un proceso lento y, en base a los hallazgos de autores experimentales (**Walter-Levy y Laniepce, 1962**), plantean la hipótesis de que el pH, la presencia de otras fases o de iones en la fase acuosa, pueden ser determinantes para la formación de una fase u otra, no sin olvidar que la fase metaestable tiene tendencia a transformarse en la fase estable. Retomando de forma breve la estadística de la aparición de oxalatos, ya en 1986, **Del Monte y Sabbioni (1986)**, en un estudio dedicado principalmente a costras negras, habían presentado una estadística en la que un 30% de las muestras estudiadas presentaban weddellita y un 10% de éstas estaban asociadas con whewellita.

Continuando con las aportaciones de **Mariottini et al. (1989)**, estos autores citan el estudio de **Alunno Rossetti y Laurenzi Tabasso (1973)** del Coliseo, en el que existe

una mayor abundancia de la fase monohidratada al final del verano. Según **Mariottini et al. (1989)** este estudio debe ser ampliado para ver si es posible la transformación de una fase a otra en función de la humedad relativa.

En relación con la abundancia relativa de una u otra especie, **Navarro-Gascón et al. (1996)** refieren la aparición de forma ocasional de la whewellita en el claustro del Monasterio de Silos mientras que la weddellita está siempre presente, e indican que esto es contrario a lo que han consultado en la bibliografía (mayor presencia y estabilidad de la whewellita), por lo que plantean la hipótesis de que pueda ser debido a que tomaron las muestras en invierno.

A este respecto, **Alunno Rossetti y Laurenzi Tabasso (1973)** indican que para comparar los resultados hay que seleccionar superficies (en este caso en el travertino del Coliseo) no asociadas a tratamientos de protección y con condiciones de exposición a los agentes atmosféricos distintas entre sí, por ello eligen superficies lavadas o protegidas, con exposición norte o sur, teniendo en cuenta además la altura con respecto al nivel del suelo. En general, encuentran, en las zonas seleccionadas, mayor proporción de weddellita que de whewellita. De hecho, como se ha mencionado anteriormente, refieren que la proporción de weddellita durante el invierno es mayor. También afirman que la whewellita la encuentran en zonas no protegidas frente a la lluvia, soleadas y lejanas del tráfico de vehículos, mientras que la weddellita la encuentran, en mayor proporción, en zonas cercanas al tráfico. Además, en las muestras localizadas cerca del nivel del suelo, en donde ocurrían fenómenos de ascenso capilar de agua, aumentaba la cantidad de whewellita. Añaden que la transformación estacional whewellita-weddellita se acompaña de una variación de volumen específico de 0,450 a 0,515 cm<sup>3</sup>/g, produciendo una expansión del 14% lo que consideran como una de las causas que produciría la pérdida de la costra de yeso que se encuentra encima de la pátina. En 1986, **Gratzu (1986)** apunta que siempre encuentra, en sus muestras, la weddellita sobre la whewellita (estratigráficamente hablando) y que esto podría ser debido a la hidratación de una única pátina de whewellita, es decir que la pátina sería en origen sólo de whewellita, con el tiempo la parte externa se hidrataría y por lo tanto se transformaría en el término weddellítico; pero este autor también indica que el problema en el momento del estudio permanecía abierto ya que otros indicios como la diferencia de porcentaje de inertes podrían indicar que las dos capas estuvieran diferenciadas desde el principio. Por su parte, **Mazzeo et al. (1989)** reseñan que encuentran weddellita en casi todas las

muestras estudiadas mientras que encuentran whewellita únicamente en uno de los elementos estudiados, el portal de bronce de la Catedral de Loreto (Italia), en menor proporción y solamente en las partes bajas.

Intentando explicar el proceso de transformación de un oxalato en otro, **Bralia et al. (1989b)** realizan una síntesis de los dos tipos de oxalato en condiciones acuosas. Sólo consiguen la precipitación del término puro de la weddellita por debajo de 20-25 °C y de la whewellita sobre 80-90 °C. Observan que la weddellita se transforma en whewellita en relativamente poco tiempo, pero no en condiciones anhidras. Estos autores indican que la fase monohidratada (monoclínica prismática) es la fase estable mientras que la fase dihidratada (tetragonal) tiende a transformarse más o menos rápidamente en la monohidratada. Así mismo, hacen referencia a un trabajo de **Walter-Levy y Laniepce (1964)**, en el que se indica que a una temperatura de 12 °C y con un ambiente con mayor concentración de iones de calcio, prevalece la formación de weddellita; pero que si los iones mayoritarios son de oxalato prevalece la formación de whewellita. En cuanto al pH, refiriendo a **Hammarsten (1929)**, indican que tanto la whewellita como la weddellita se forman en un amplio rango de valores; así la formación de weddellita pura se produce en un rango de pH de 3 a 12 y la de whewellita pura en un rango de pH de 2,5 a 12. **Bralia et al. (1989b)** afirman que el dato de temperatura no está estudiado suficientemente e investigan sobre la influencia de la temperatura en el ión oxalato. Fijan las condiciones basándose en la literatura con un pH relativamente neutro (5-7,5) y con una proporción elevada de iones calcio con respecto al oxalato. Concluyen que con esas condiciones la whewellita comienza a formarse de forma relevante a 20 °C mientras que a temperaturas inferiores únicamente precipita weddellita. Igualmente determinan que con las condiciones iniciales fijadas, la cantidad de whewellita aumenta con la temperatura incrementándose notablemente tras 50-60 °C hasta que al alcanzar 90 °C sólo precipita esta fase mineral (whewellita). A 260 °C la whewellita pierde las dos moléculas de agua y a mayor temperatura se transforma en  $\text{CaCO}_3$ . Por otra parte señalan que, en sus estudios experimentales, transcurridos 5 meses desde la precipitación de weddellita, ésta tiende a transformarse entre un 25% y un 60% en whewellita; además en esta transformación también influye la cantidad de weddellita. A mayor concentración de este mineral mayor es su capacidad de transformación en whewellita. Sin embargo, en los estudios realizados en las muestras tomadas de la Fuente Gaia de Siena (**Bralia et al. 1989a**) el 90% de éstas son de



weddellita, lo que contradice la tendencia a la transformación de la weddellita en whewellita observada en laboratorio, por lo que argumentan que puede ser debido a la presencia de yeso, que le hace tener una textura cristalina muy compacta, y añaden que tal pátina puede formar una barrera protectora de las interacciones con los agentes del ambiente circundante. Sin embargo, no queda claro si esta última conclusión se refiere a la función de la pátina en sí misma o a que la existencia de esta barrera, producida por la presencia de yeso, inhibiría las interacciones y por tanto los procesos de transformación de whewellita y weddellita. **Manganelli Del Fa' (1989)** afirman que la fase monohidratada se forma fácilmente en las soluciones que contienen iones de oxalato y de calcio ya sea a temperatura ambiente o de ebullición y hacen pruebas sobre las transformaciones de weddellita en whewellita, variando temperaturas y humedad relativa. Concluyen que a temperaturas y humedades intermedias ( $t=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $h=50\%$ ) las dos especies coexisten por largo tiempo. Afirman que la whewellita es la forma estable y que la weddellita pasa a whewellita con mucha facilidad cuando hay un alto de grado de humedad relativa ( $h=90\%$ ) pero que sin ésta ( $h=0\%$ ) tiende a permanecer estable. También señalan que una elevada concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  aportada por ejemplo por sales solubles como el yeso o la disociación de calcita presente, junto con un pH próximo a la neutralidad, contribuyen a la estabilidad de la weddellita. **Wiedemann y Bayer (1989)** indican que al ser la whewellita más estable es normal que se encuentre con mayor asiduidad en formaciones geológicas. Señalan que la fase monohidratada precipita fácilmente a partir de soluciones con ácido oxálico o oxalatos alcalinos mientras que la formación de weddellita se ve favorecida en las soluciones diluidas a bajas temperaturas ( $5\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Por medio de técnicas de análisis termogravimétrico, estos autores, aportan otros datos de interés, como que ambas fases se descomponen a la fase anhidra por encima de los  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  y que la descomposición del oxalato de calcio en calcita se produce entre  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $485\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En 2003 (**Frost y Weier, 2003**) determinan estos datos con mayor precisión al realizar un estudio térmico de la descomposición de la weddellita mediante termogravimetría combinada con espectrometría de masas de gases emanados (TG-MS). Así la pérdida de las moléculas agua se produce entre  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $114\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el cambio de fase a la fase anhidra a  $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que la transformación en carbonato de calcio se produce a  $422^{\circ}\text{C}$ . La transformación de la weddellita en whewellita se produce a  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Casoli y Manglia (1991)** indican que en el Baptisterio de Parma (Italia), la weddellita supera en abundancia a la whewellita, independientemente de la orientación en la localización de las muestras, contrariamente a lo que sucede en las formaciones geológicas, en las que la weddellita se transforma en whewellita. Otros autores, como **Añorbe et al. (1994)**, que también aportan datos de abundancia relativa, sí encuentran mayor cantidad de whewellita que weddellita en sus muestras pero no hacen una reflexión sobre las causas.

**Kouzeli y Tolias (1996)** no debaten sobre cuál de los dos oxalatos es más frecuente sino que refieren que sólo encuentran oxalatos en muestras que se encontraban en áreas bastante húmedas y oscuras por lo que indican que su presencia podría estar condicionada por estas características. **Quaresima et al. (1996)** indican en sus conclusiones que parece ser, que la fase más estable es la weddellita, lo que contradice lo expuesto por otros autores, y también señalan que a veces se produce la transformación de la whewellita en weddellita, aunque no queda claro si se refieren a su propio estudio o a la bibliografía en general; lo que sí indican en relación a su estudio (en el que hay heterogeneidad de datos relativos a la altura de muestreo o a las condiciones de la superficie expuesta) es que no han encontrado ningún parámetro que relacione la presencia de oxalatos con algún factor ambiental o climático.

Por su parte, **Burrigato et al. (1996)** refieren que en el caso del templo “Rotondo” (Roma), en las orientaciones E, S y O, el principal componente es la whewellita con algo de yeso mientras que en la orientación N el componente principal es la weddellita, aclarando que, en esta orientación, es donde no suele incidir la lluvia en Roma. Además indican que en la parte interna de las columnas, bajo la costra negra encuentran weddellita. Por lo que las zonas no expuestas a la lluvia (parte interna de las columnas) y zona norte (poco expuesta a la lluvia) tienen weddellita. Esto tiene relación con la teoría de **Manganelli Del Fa’ et al. (1989)** que afirmaban que la weddellita se transforma en whewellita en condiciones de alta humedad relativa y contradice a otros autores como **Gratziu et al. (1986)** que indicaban que la whewellita pasaba a hidratarse formando weddellita. Además, **Burrigato et al. (1996)** afirman que sea cual sea el mecanismo de formación del ácido oxálico, la creación de una película requiere de varias sucesiones de procesos de humedad. **Polesello y Toniolo (1996)**, con la aparición de weddellita en los frescos de la capilla de Partinari (S. Eustorgio, Milán), confirman que en el caso de los frescos, sus condiciones microclimáticas, alta humedad y baja

temperatura, favorecen la precipitación de weddellita, y **Garcia-Valles et al. (2002)** de una de las pátinas (microestromatolítica) que describen sobre la cantera de mármol de Belevi (Turquía), constituida principalmente por calcita y un poco de weddellita, indican que se encuentra en zonas donde hay un intenso flujo de agua. Sin embargo, **Realini et al. (2005)**, en la revisión que hacen de sus estudios de la Certosa de Pavia (estudiadas anteriormente en 1983), afirman que las “películas” de oxalato se localizan en zonas protegidas y que sólo ocasionalmente están afectadas por el lavado. Además, indican que tras el tiempo transcurrido entre el estudio de 1983 y el de 2005 no han apreciado diferencias significativas en las características de la pátina. Igualmente sucede en el trabajo de **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)**, en el que se indica que en las pátinas tomadas de las tres primeras columnas del alzado oeste del Partenón, la weddellita se encuentra en áreas no afectadas por el efecto de lavado, mientras que la whewellita se encuentra tanto en las áreas sometidas al lavado como las que no. **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** vuelve a explicar este fenómeno basándose en las teorías de **Manganelli Del Fa’ et al. (1989)**, que señalan que los bajos niveles de humedad favorecen la presencia de weddellita.

### 3.4 Las características microscópicas

El estudio de las pátinas también se ha abordado desde su caracterización microscópica. Así, los estudios tanto de microscopía óptica como electrónica con EDS (Energy-dispersive X-Ray Spectrometry o espectroscopía de energía dispersiva de rayos X) han sido relevantes para la mejor comprensión de su complejidad.

Hay distintos estudios de microscopía en función de la información que presentan, existen casos en los que se muestran imágenes de lámina delgada pero no se hace una descripción detallada de ésta, como por ejemplo hace **Melucco Vaccaro (1996)** con una muestra del Templo de Vespasiano (Roma, Italia) en la que se observa una capa anaranjada, o como el caso de la muestra del Museo de la Santa Cruz (Toledo, España) (**IPHE, 2003**) en el que se muestra una sección estratigráfica de una pátina de oxalatos a modo de ejemplo de una pátina artificial. Existen estudios en los que se utilizan técnicas como la estereoscopía y/o la microscopía petrográfica y existen estudios en los que ya se introducen datos tomados con SEM (Scanning Electron Microscopy o

microscopía electrónica de barrido) o microsonda electrónica. Algunos estudios, sobre todo los primeros que se realizaron, se describen de forma más extensa mientras que otros se encuentran resumidos en la tabla 13, dedicada a aquellos trabajos en los que sólo se emplea la microscopía óptica, y en el Anexo II en el que se recogen los estudios, no referenciados en el presente texto, donde ya se emplea la microscopía electrónica o la microsonda electrónica.

De los primeros autores que presentan imágenes tomadas al microscopio son **Guidobaldi et al. (1982)**, que utilizan microscopía óptica de transmisión y de luz reflejada, así como SEM y microsonda electrónica. En sus imágenes muestran mapas con la distribución de distintos elementos químicos, como Si, Ca o S, la disposición de las capas y una imagen de detalle de cristales de oxalato entre cristales de calcita. Pero quizá lo más destacable es que detallan los elementos químicos de las diferentes capas de cada una de las muestras estudiadas. La técnica para el análisis de elementos utilizada por la microsonda es la fluorescencia de rayos X, ya que todavía no se había introducido el EDS, cuyo funcionamiento será detallado en el apartado de metodología. En este trabajo se puede observar cómo en capas en las que inicialmente sólo detectan, mediante DRX, calcita, oxalatos o yeso, y en las que cabría esperar la determinación de Ca en la calcita y los oxalatos de calcio, y de Ca y S en el caso del yeso, se detectan elementos químicos como Si, Al, Mg, Na, P, Fe, Ti, K, Sr e incluso trazas de Zn. Asimismo ocurre en capas en las que sólo se encontraban fosfatos y calcita. **Guidobaldi et al. (1982)** realizan así un estudio, muy detallado, en el que se hace una descripción de cada una de las capas, indicando, tanto su textura y color, como la mineralogía y composición elemental de cada una de ellas. En algunas ocasiones detectan la presencia de óxidos de Fe por medio de DRX, pero en otras su presencia sólo se puede inferir por medio del análisis elemental.

Concluyen que los oxalatos se encuentran en los poros del mármol, en contacto con la superficie externa de éste; sobre esta capa encuentran otra formada por compuestos de sílice amorfa que penetra entre las fisuras de la capa de oxalato y que asocian con la aplicación de un tratamiento silicatado en el siglo XIX, capa a la que añadieron diferentes pigmentos y en la que también encuentran trazas de P. Además, señalan que en tres de los ocho monumentos estudiados hay una capa situada entre la capa de oxalatos y la de silicatos, formada por yeso y fosfato cálcico y que, por último, existe

una capa externa que puede estar compuesta por tratamientos a base de silicatos o capas de yeso o productos de alteración o polvo.

**Franzini et al. (1984)** estudian la pátina únicamente mediante microscopía óptica. Al hacer su descripción petrográfica hacen una distinción entre lo que llaman “película de oxalato sobre monumentos” y “depósitos naturales de oxalato de calcio”. Del primer tipo afirman que encuentran estratos con espesores variables entre 30 y 300  $\mu\text{m}$ . Aportan descripciones sobre el color de cada uno de los estratos (amarillo miel a marrón), e indican que presentan capas homogéneas o con laminaciones y, a veces fisuras ortogonales a la estratificación, que atribuyen a grietas de retracción. En los estratos amarillos encuentran minerales demasiado pequeños para su identificación pero que son subparalelos a la estratificación. Con nícoles cruzados el depósito de oxalato aparece con baja birrefringencia. El contacto con el substrato a veces es neto y a veces la capa penetra entre los cristales del substrato fracturado. Sobre la pátina encuentran un estrato de yeso, que no consideran que forme parte de la misma. Del segundo tipo afirman que se trata de una superficie pétreata atacada por líquenes en la que se encuentra un depósito de oxalatos junto con una capa de algas verdes y una capa de calcita neoformada en la superficie del mármol. Aprecian cómo esta capa presenta un menor espesor que la definida como “película de oxalato sobre monumentos”.

**Del Monte y Sabbioni (1986)** mencionan la presencia de oxalatos en la catedral de Reggio Emilia (Italia) en su estudio microscópico centrado en los procesos de sulfatación y en la descripción de la costra negra existente. Un año más tarde, **Del Monte et al. (1987)** profundizan en este estudio por medio del microscopio de luz transmitida, indicando que el color de la capa de oxalatos bajo esta luz es marrón amarillento y que el contacto con el substrato es irregular, en golfos y penetrativo. Indican también que los oxalatos cristalizan entre los cristales de calcita o en los planos de clivaje. A veces hay cristales de calcita aislados dentro de la capa de oxalatos por lo que consideran la posibilidad de que la capa de oxalatos no se haya depositado sobre la piedra sino que se haya generado en la misma. Aunque no indican el espesor, de la observación de las fotografías se infiere que varía entre 30-80  $\mu\text{m}$ . Lo que sí afirman es que se pueden encontrar formadas por una serie de capas variables en número. Detectan una capa de yeso sobre la del oxalato a la que atribuyen un origen posterior. Además, señalan que dentro de la capa de oxalato encuentran partículas de cuarzo y feldespato que atribuyen a aerosoles, y la presencia de restos de microorganismos como hongos y

líquenes. En una de las imágenes que presentan (pag 34 fig 5.a) estos restos parecen estar sobre la superficie exterior mientras que en la figura 5.b (pag. 34) señalan la presencia de médula<sup>7</sup> de líquenes en el interior de la muestra.

**Gratzu (1986)** realiza la determinación de las fases mineralógicas de la pátina inicialmente por microscopía petrográfica y posteriormente, controla los resultados, dependiendo de la cantidad de muestra, con DRX. Divide las pátinas, teniendo en cuenta las características mineralógico-petrográficas, en tres grupos: pátina de reacción a oxalato de calcio, pátina de matriz de oxalato de calcio y clastos subordinados, y pátina aleurítica (de “silt”) de clastos abundantes y escasa matriz. Se trata de una clasificación basada en la textura, a excepción del primer grupo, del cual menciona que es prácticamente interpretativa. Así la presencia de más de un 50% de uno de los componentes (oxalato de calcio, “silt”, yeso, carbonato de calcio y materiales amorfos) determinaría el tipo de pátina. Apunta que la clasificación propuesta sólo es válida en tanto en cuanto no se llegue a proponer otra clasificación basada en el origen, ya que podrían revelarse fases mineralógicas, ya sea del análisis químico petrográfico o de la investigación histórica, indicativas de la situación genética original y que por tanto éstas podrían adquirir un peso preponderante en la clasificación. El primer tipo presenta un contacto penetrativo con el mármol (substrato de las muestras estudiadas), introduciéndose en los espacios intercristalinos. La estructura es homogénea y tiene un espesor máximo de 10 µm, con luz reflejada presenta un aspecto blanco opalino y con luz transmitida un aspecto vítreo sin presencia de clastos. Con luz polarizada la textura varía de cripto a microcristalina, por lo tanto no es homogénea, y presenta laminaciones con una cierta iso-orientación de extinción. Señala que esta textura suele ser característica de whewellita, la cual determina en mayor cantidad. También caracteriza algo de weddellita y material amorfo. La weddellita se suele situar sobre la whewellita, excepto en las zonas más profundas donde la whewellita es el único componente. Del segundo tipo de pátina dice que es una pátina común en monumentos de toda Italia. Puede llegar a superar los 500 µm de espesor y presenta una microestructura nodular que macroscópicamente se observa en forma de cordones. En este tipo prevalece la matriz de oxalatos sobre los clastos. La pátina es rica en wheddellita y whewellita, minerales que según **Gratzu (1986)** son distinguibles por la fuerte birrefringencia.

---

<sup>7</sup> Médula: en los líquenes, capa interna del talo, formada solamente por hifas fúngicas.

Aunque las dos fases coexisten, siempre hay un predominio claro de una fase sobre la otra. Cuando le es posible establecer una secuencia estratigráfica, observa que la weddellita se encuentra sobre la whewellita, lo que le hace pensar que pudiera ser que la weddellita no fuera inicialmente una capa en sí misma sino la consecuencia de la hidratación de la whewellita. Sin embargo, señala que el problema permanece abierto porque la aparente diferencia porcentual de materiales inertes en ambas capas, signos de erosión y el craquelado de la capa whewellítica, junto con la presencia sobre ella de depósitos de particulado podrían indicar que, efectivamente, existen dos capas diferentes. Muestra lo que para el autor sería la secuencia estratigráfica típica sobre monumentos romanos que es la que se observa en la figura que presenta de la Columna Antonina. Desde el mármol al exterior la secuencia es:

- Pátina de reacción.
- Pátina con matriz whewellítica y escasos inertes.
- Pátina con matriz weddellítica con inertes relativamente abundantes.
- Pátina aleurítica (de “silt”) con inertes abundantes y escasa matriz weddellítica.

En otros monumentos, algunas de estas capas no son distinguibles, como en la columna de Trajano, en donde lo que se observa es un nivel de matriz whewellítica en la que se engloba abundante material de color negro (probablemente de naturaleza carbonosa).

Este tipo de pátinas presenta también yeso, calcita, material amorfo, partículas carbonosas, polen, etc. Los clastos son de granulometría fina, en torno a 4  $\mu\text{m}$ . Tanto por microscopía óptica como por DRX encuentra la presencia de analcima, augita, algo de sanidina y un poco de vidrio volcánico. Esta mineralogía es propia de una paragénesis de tipo toba puzolánica lo que le hace desestimar la idea de un depósito de particulado atmosférico y considerar el hecho de que este material se haya empleado como una parte de la mezcla para realizar una pátina protectora. El material amorfo, bastante frecuente, está presente en zonas de forma irregular o en laminaciones, y tiene las características ópticas del ópalo. **Gratzu (1986)** añade que este material ha sido interpretado como derivado de productos de silicificación artificial realizada para proteger la superficie marmórea (aclara aquí que pátinas constituidas sólo de material amorfo, presumiblemente ópalo, están presentes sobre superficies marmóreas para las

que parece imposible que haya habido una silicificación artificial por ser la superficie contrapuesta de bloques del arquitrabe del templo de Adriano). Sin embargo, considera la hipótesis de que la pátina tuviera una composición originariamente puzolánica y que pudiera ser un mineral neogénico procedente de la alteración de silicatos y formado por la reacción del hidróxido de calcio y los materiales puzolánicos. En cuanto a las características específicas (lámina delgada) dice que el espesor, variable, no suele superar los 100  $\mu\text{m}$ , aunque a veces este valor se supera ampliamente. La estructura es homogénea, finamente planar, en particular, en las facies weddellíticas. El aspecto exterior es cupuliforme lo que le da un aspecto ondulado a la pátina. **Gratziu (1986)** explica que de tal estructura puede ser responsable el yeso que se encuentra en la base de las cúpulas en cristales bien formados y agregados microcristalinos, pero también señala que en las patinas de whewellita la causa podría haber sido la hidratación de la whewellita pasando a weddellita. Por otra parte indica que la pátina de whewellita con luz reflejada tiene un aspecto compacto, como de porcelana, de color amarillo rosado; que con luz transmitida y nícoles paralelos, el color es marrón miel y tiene escasa transparencia y con nícoles cruzados tiene elevada birrefringencia, es heterogénea, laminar y presenta textura cripto-microcristalina. La pátina de weddellita con luz reflejada presenta una matriz de aspecto vítreo en la que observa inertes dispersos que resaltan sobre ella, y con luz transmitida y nícoles paralelos observa únicamente los inertes englobados en una matriz hialina. Con luz polarizada tiene baja birrefringencia. Del tercer tipo de pátina, la pátina aleurítica (de “silt”) con inertes abundantes y escasa matriz weddellítica, indica que la composición de los materiales inertes no varía con respecto a la pátina del segundo tipo, excepto en situaciones particulares, pero que su tamaño de partícula es mayor, entre 10-15  $\mu\text{m}$ . La matriz, de composición weddellítica, aparece siempre subordinada a los clastos. Microscópicamente es de color amarillo-marrón y con aspecto aleurítico (de “silt”). El espesor es grande pudiendo llegar al milímetro. No observa estructuras de superficie como las que había en el segundo tipo de pátina. Tampoco observa las estructuras cupuliformes, pero sí indica que existen heterogeneidades debido al agrupamiento de clastos. Basándose en las conclusiones del estudio petrográfico (composición constante, estratigrafía) y en el hecho de que la pátina se encuentra por todo el monumento, indica que la pátina es artificial.

En el trabajo muestra únicamente tres fotografías tomadas con el microscopio. La primera imagen tomada con luz transmitida de una lámina delgada muestra la secuencia



típica que define en la columna Antonina a partir del mármol:

- a) Débil estrato de reacción, de color marrón oscuro, que penetra en forma de cuña entre los cristales de calcita.
- b) Elementos residuales de pátina de whewellita, de color marrón oscuro y estructura cupuliforme.
- c) Pátina de weddellita de color marrón amarillo, con estructura cupuliforme y microalineaciones curvadas.
- d) Pátina aleurítica (de “silt”), de color marrón claro, en la cual es evidente el predominio de clastos sobre la matriz.

En la serie estratigráfica más común de la columna Trajana (descrita con luz reflejada), a partir de la superficie del mármol, observa una pátina de reacción de aspecto opalino, un estrato negro de whewellita caracterizado por abundante material oscuro presumiblemente carbonoso, y un estrato de mayor espesor de whewellita y materiales amorfos. De las muestras del Arco de Constantino muestra una imagen tomada con luz reflejada, donde observa una secuencia diferente al encontrarse la parte aleurítica (de “silt”) en el centro. El espesor es considerable, la distribución de clastos es heterogénea y presenta una naturaleza puzolánica. Como se mencionaba anteriormente otras descripciones llevadas a cabo con microscopía óptica pueden ser consultadas en la Tabla 13.

Por otra parte, existe una técnica que consiste en rebajar más el espesor de la lámina delgada para su estudio al microscopio. **Camaiti et al. (1996)** la utilizan para un estudio de DRX en el que no se llegan a mostrar imágenes. En el año 2004, **Giamello et al. (2004)** muestran cómo con secciones ultradelgadas (láminas delgadas con un espesor de menos de 10  $\mu\text{m}$ ) consiguen distinguir los dos tipos de oxalatos de calcio (weddellita y whewellita) algo que no les es posible cuando estudian la misma muestra con una lámina delgada corriente (espesor  $\approx 30 \mu\text{m}$ ). Para ilustrar esta diferencia **Giamello et al. (2004)** presentan imágenes tomadas con nicoles cruzados de muestras de la fuente Gaia di Jacopo della Quercia (Siena), con 30-40  $\mu\text{m}$  de espesor en donde la whewellita, según los autores, en sección ultradelgada, se observa en la capa interna y con mayor birrefringencia que la weddellita.

Tabla 13. Relación de descripciones de pátinas por medio de microscopía óptica.

| Autor                        | Descripción  |
|------------------------------|--|
| Bralia et al. (1989a)        | Indican que la superficie externa del mármol presenta el típico aspecto sacaroideo atribuible al proceso corrosivo que ha afectado a la periferia de los granos cristalinos. Sobre éstos se encuentran unas formaciones laminares de espesor variable (20-30 µm a 150 µm) con una coloración miel amarillenta en el interior y grisácea en el exterior. En esta parte exterior distinguen partículas grisáceas carbonosas en la parte más externa y otras de apenas 3 µm que podrían dar el color amarillento de la zona interna; además dicen que en un caso han encontrado un depósito calcáreo blanco situado entre el mármol y la capa naranja que no se corresponde con el mármol de aspecto sacaroideo. En muchas de las muestras, la textura de la pátina es de tipo laminado o coloforme, presentando, a veces, agregados fibroso-radiados.  |
| Berlucchi y Corradini (1996) | Luz reflejada (sección lucida Normal 1983) y microscopio petrográfico.<br>Describen varias muestras.<br><b>Iglesia de S. Maria in Vallicella:</b><br>La pátina se encuentra debajo de una costra negra y está constituida por un estrato ocráceo que varía entre 150 µm y 300 µm de espesor.<br>La estructura varía según las zonas, observándose una doble serie de estratos.<br>Cada serie está compuesta de un depósito atmosférico, predominantemente terrígeno, sobre el que se encuentra otro estrato de entre 40-60 µm de espesor constituido por yeso microcristalino y una sustancia amorfa.<br>La serie interna presenta fisuración transversal que afecta a los dos estratos.<br>En otras zonas hay un depósito (espesor ≈ 20 µm) que llega a diferenciarse en 5-6 estratos. Lo interpretan como una estructura filmógena parecida a la que se encuentran en las muestras del "Palazzo Venezia".<br><b>"Palazzo Senatorio in Campidoglio":</b><br>Se observan cuatro estratos de color variable entre el ocre claro y el gris claro en cuya composición se ha encontrado oxalato. (Sólo muestran una imagen tomada con luz reflejada).<br><b>"Portali di Palazzo Venezia":</b><br>Observaciones en lámina delgada revelan la existencia de un estrato de color ocre compuesto de yeso microcristalino, pigmentos ocre y una sustancia amorfa difusa.<br>Sobre este estrato se encuentra una estructura filmógena de entre 20 y 60 µm de espesor en la que se pueden llegar a distinguir tres estratos diferenciados. Cada estrato puede llegar a alcanzar 20 µm.<br>En otros casos, por debajo de una costra negra, se observa oxalato en microfisuraciones que penetran en el mármol entre 0,1 y 0,2 mm.   |
| Appolonia et al. (1996b)     | Distintas muestras<br>Con el estereomicroscopio (no presentan imágenes)<br>Con el microscopio de polarización. Láminas ultradelgadas (15 µm). Presentan imágenes.<br><b>Muestra con weddellita:</b><br>Con estereomicroscopio: la superficie es lisa, la pátina es translúcida y presenta craquelados en superficie. En el interior observan partículas carbonosas y óxidos de hierro.<br>Con microscopio óptico de polarización: pátina de color marrón, en contacto con el sustrato, su espesor es constante (10 µm) y está atravesada por fisuras perpendiculares a la superficie.<br><b>Muestra con whewellita:</b><br>Con estereomicroscopio: distinguen dos estratos, el interno recubre con continuidad el sustrato marmóreo y el superior se encuentra en forma de placas residuales, el inferior es de color blanco y presenta una superficie irregular que sigue la topografía del mármol en algunas zonas y en otras no. Presenta craquelados. El estrato superior es de color blanco-gris, su superficie es ligeramente ondulada y grumelar y también presenta craquelados.<br>Con microscopio óptico de polarización: el estrato superior tiene un espesor de 60 µm y lo atraviesan fisuras perpendiculares a la superficie. Algunas partes están despegadas del nivel inferior.<br>El estrato inferior varía de 30 a 60 µm de espesor. Se ve amarillo con nicoles paralelos y con birrefringencia alta con nicoles cruzados, y tiene una textura micro-criptocristalina. Hay yeso entre los dos niveles y en las zonas craqueladas.<br><b>Muestra con whewellita y weddellita:</b> cubierta por una costra negra, de color marrón grisáceo y con una carga muy fina.<br>Con microscopio óptico de polarización: el espesor de la costra negra más la pátina es de 100 µm, variando el espesor de la costra negra entre 10 µm y 50 µm. La pátina presenta |

| Autor                  | Descripción   |
|------------------------|---|
|                        | <p>estructura planar irregular con laminaciones, a veces ligeramente curvadas. Existen fisuras perpendiculares a la superficie. Al observarlo con luz reflejada observan que la craga de la "película es rica en óxidos de hierro lo que difiere de la costra negra. Con nicoles cruzados observan un nivel no cohesionado de 10-20 <math>\mu\text{m}</math> con textura microcristalina con alta birrefringencia que se diferencia del resto que la tiene baja. Este nivel con luz reflejada tiene un aspecto blanco lechoso. También observan con nicoles cruzados la presencia de yeso no sólo en la costra negra sino también en las fisuras perpendiculares a la superficie y en los espacios intergranulares del mármol descohesionado.</p> <p><b>Muestra definida como un grumo de sustancia colorante del mármol:</b><br/> Con estereomicroscopio: indican que la superficie es bastante regular y rosada con pequeños punteados rojos (óxido de hierro) y en la parte superior tiene pequeños depósitos de elementos carbonosos.<br/> Con el microscopio óptico de polarización: el espesor máximo es de 130 <math>\mu\text{m}</math>, se divide en tres estratos, el más interno de 30 <math>\mu\text{m}</math> lo describen como una capa de oxalatos que recubre todo el substrato marmóreo, en la capa intermedia distinguen sólo algunos elementos de óxido de hierro en una matriz constituida de pequeños cristales de yeso, y la capa externa es similar a la interna pero con un espesor de 10 <math>\mu\text{m}</math>.</p>  |
| Sabatini et al. (2000) | <p>En un estudio sobre técnicas de limpieza láser en fachadas de piedra muestran diversas imágenes de microscopía óptica de las pátinas de oxalatos. Una de ellas sirve de ejemplo para exponer la estratigrafía que se puede observar a la hora de acometer una limpieza: costra exterior de yeso, capa intermedia de oxalatos y capa en contacto con el substrato que definen como una capa sulfatada que mantiene la forma del substrato original.</p> <p>En otro de los ejemplos, la pátina de oxalatos presenta dos capas, la más externa de weddellita con una carga de pigmento y la interior de whewellita. Además muestran imágenes de microscopía óptica de un total de 7 muestras (en las que se distingue una capa de oxalatos) antes y después de la limpieza junto con un esquema en el que se refleja mejor la capa eliminada (la costra exterior de yeso). El espesor varía según las muestras de 10 <math>\mu\text{m}</math> a 60 <math>\mu\text{m}</math>. En la muestra del <i>Palazzo Pubblico</i> de Siena distinguen una capa externa de weddellita de 40 <math>\mu\text{m}</math> y una interna de whewellita de 20 <math>\mu\text{m}</math>. En las muestras de la Loggia del Papa (Siena), distinguen partículas carbonosas y ocre de hierro, en las del <i>Palazzo Pubblico</i> partículas carbonosas y óxidos de hierro, y en las de la portada del Baptisterio, ocre rojos.</p> <p>En cuanto a la capa de sulfatación destacan que en la muestra de la Loggia del Papa la sulfatación, además de reemplazar la piedra en unos pocos micrómetros, penetra hacia el interior de la estructura cristalina a lo largo de los contactos intergranulares. En cuanto al espesor de la capa de sulfatación es mayor en la muestra de la Loggia del Papa y en la muestra de la portada del Baptisterio que en el resto.</p>  |
| Parra Crego (2011)     | <p><b>Iglesia de Montesión (Palma de Mallorca):</b> (imágenes tomadas con luz transmitida y luz reflejada). La capa externa de la muestra es una costra de yeso y las capas internas son capas de color ocre en los paramentos y en la mayoría de los relieves, y de tono más grisáceo en las esculturas.</p> <p><b>Catedral de Palma de Mallorca:</b> (imágenes tomadas con luz reflejada). Observa una capa interna de color anaranjado de 10-15 <math>\mu\text{m}</math> de espesor, de aspecto continuo con tamaño de grano muy fino (inferior a 1 <math>\mu\text{m}</math>) y perfectamente adherida a la roca; una segunda capa de color variable entre gris y ocre, de entre 50 <math>\mu\text{m}</math> y 100 <math>\mu\text{m}</math> de espesor, de aspecto granuloso, con tamaños de grano entre 1 <math>\mu\text{m}</math> y 45 <math>\mu\text{m}</math>; y una tercera capa externa de suciedad que tiene aspecto estratificado y que contiene principalmente yeso, carbonilla y algunos granos que indica son fácilmente identificables como partículas cerámicas silicatadas procedentes de los motores diésel. Es una costra negra con un espesor variable entre 10 <math>\mu\text{m}</math> y 1 mm en algunas muestras.</p> <p><b>Tímpano de la iglesia del Palacio de la Almudaina (Palma de Mallorca):</b> Describe una secuencia de la estratigrafía de un resto de policromía del manto de la Virgen (capilla de Sta. Aina) de color azul en la que encuentra oxalato.</p> <p><b>Convento de Santa Teresa (Palma de Mallorca):</b> (imagen luz reflejada). La capa interior es de color ocre a rojo, de escaso espesor (<math>\approx 30 \mu\text{m}</math>), con granos muy finos, de menos de 1 <math>\mu\text{m}</math>. Considera la capa superior como otra capa pictórica con colores variables entre el gris y el marrón, con espesor aproximado de 30 <math>\mu\text{m}</math> y tamaños de partícula de hasta 20 <math>\mu\text{m}</math>. La capa externa consiste en varias costras superpuestas de yeso en la que se distinguen granos negros de carbonilla.</p> |

**Giamello et al. (2004)** indican que en la mayoría de las muestras el estrato whewellítico, sin carga, se encuentra sobre el substrato, mientras que el weddellítico se encuentra sobre el estrato whewellítico y además tiene una carga de ocre. Muestran ejemplos del “Palazzo Publico” y de la “Capella di Piazza del Campo”, ambos en Siena, en donde se observa esta distribución, y otra muestra tomada también en la “Capella di Piazza del Campo” pero donde la superficie exterior es gris en vez de naranja. En este último caso las observaciones al microscopio con lámina ultradelgada revelan que sólo aparece el nivel de whewellita. También sucede en otras imágenes tomadas de muestras del “Palazzo Publico” en las que sólo aparece el nivel de whewellita sobre un substrato de ladrillo y otro de serpentinita. Además, señalan que es posible distinguir, en muestras como las del “Palazzo del Rettore” (Siena), cómo en el nivel de weddellita hay una carga de ocre rojo-anaranjado y de partículas carbonosas, o cómo otra muestra del mismo lugar presenta partículas de ocre amarillo-naranja. Estas dos últimas imágenes fueron tomadas con luz reflejada y campo oscuro. **Ruggeri (2008)** también utilizan secciones ultradelgadas; así, muestran imágenes de una lámina delgada con nícoles paralelos, primero tomadas cuando la lámina delgada tiene 40  $\mu\text{m}$  de espesor y después cuando ésta tiene 15  $\mu\text{m}$ . Con los datos que obtiene de las dos técnicas indica que la capa interna, en contacto con el mármol, presenta un espesor de 5-10  $\mu\text{m}$  y está compuesta por whewellita, y la capa externa, formada por weddellita, es más gruesa (50-80  $\mu\text{m}$ ) y muestra abundancia de partículas ocres. También observa craquelados. Por otra parte muestra otras dos imágenes (nícoles paralelos) en las que se observa la uniformidad y continuidad de la capa y cómo sobre ella, en algunas zonas, se encuentra una costra negra. **Droghini et al. (2009)** examinan las muestras con estereomicroscopio y después las estudian en láminas delgadas y ultradelgadas con un microscopio de polarización (con luz transmitida y luz reflejada). Combinan el uso de esta técnica con el del SEM-EDS. Además utilizan los términos “filler” y “binder” procedentes de la terminología de morteros y pigmentos para describir la pátina y utilizan imágenes de campo oscuro ya que señalan que los colores que se observan con esta técnica son más reales. En la tabla 14 se presenta un resumen de las distintas capas que describen así como los métodos de estudio empleados para cada una. Además, de las capas reflejadas en la tabla 14, describen una capa, de la que muestran una imagen de luz transmitida con nícoles cruzados, desarrollada sobre serpentinita de unos 10-20  $\mu\text{m}$  que indican es de

whewellita y en la que los análisis EDS no muestran que haya otros componentes fundamentales.

Tabla 14. Resumen de la caracterización microscópica de las pátinas estudiadas por **Droghini et al. (2009)**

| Muestra  | Microscopio petrográfico con luz polarizada:   | SEM-EDS  |
|--|--|--|
| <b>Substrato mármol: G1, G2, Ge</b>                                      |  |  |
| G1   | <p>Espesor medio: 20-40µm.</p> <p>“Filler” de ocre amarillos y naranjas con granos de cuarzo y algo de carbón negro (“black carbon”).</p> <p>“Binder” con birrefringencia similar a los agregados de whewellita.</p> <p>Mayor cantidad de “binder” que de “filler”.</p> <p>Debajo de ésta describen una capa microcristalina de calcita y muestran una imagen de luz polarizada plana con nícoles cruzados y la misma imagen tomada con campo negro y luz reflejada para mostrar mejor el color de la capa.</p>  | <p>Análisis EDS: presencia de elementos abundantes en los silicatos, en concreto en los puntos amarillos preseleccionados (imagen de campo oscuro), prevalecen los elementos típicos de silicatos sobre el Fe mientras que el contenido en Fe es más alto en los puntos naranjas. En las imágenes muestran que los elementos encontrados son Fe, Na, Mg, Al, Si, P, S y K (el pico del P es muy pequeño y no apuntan nada sobre su presencia).</p> |
| G2   | <p>Espesor medio: 70-100 µm</p> <p>“Filler”: similar a G1 pero de grano más grueso.</p> <p>“Binder”: Al igual que G1, predominio de whewellita.</p> <p>Muestran una imagen de luz reflejada y campo oscuro en la que han colocado un papel debajo por lo que parece que la imagen se hubiera tomado con una lupa. Presenta fisuras perpendiculares a la superficie similares al craquelado. Indican que se ven señales de sulfatación que parecen estar correlacionadas con el color marrón claro que adquiere.</p> <p>En algunas muestras, G2 se superpone a G1 (muestran una imagen tomada con nícoles cruzados en la que se observa cómo están separadas por calcita).</p> <p>A veces G2 se sitúa sobre la capa Ge.</p> | <p>Análisis EDS similares a los anteriores.</p>  |
| Ge   | <p>Muy similar a G1, aunque el “filler” es algo mayor (muestran una imagen de campo negro con luz reflejada, usando una hoja de papel)</p>   | <p>Análisis EDS similar a G1. Sin embargo, Ge se encuentra sobre otra capa formada por calcita microcristalina más polvo fino de mármol, que es un “plaster” fino en vez de micrita.</p>   |
| Encuentran otros dos tipos de “films” de oxalatos pero no los describen. |  |  |
| <b>Substrato rojo ammonítico: R1, R2, R3.</b>                            |  |  |
| R1   | <p>De oxalatos senso estricto, ya que presenta “binder” de whewellita y “filler” de ocre (amarillo-naranja). Es discontinua y a veces está separada del substrato. Imagen con luz transmitida y nícoles paralelos: color beis.</p>   | <p>Análisis EDS similares en R1 y G1 aunque R1 tiene una menor cantidad de silicatos; el ratio Si/Fe es bastante similar, sin embargo en R3 el ratio Si/Fe es mucho menor.</p>   |
| R2   | <p>“binder” de calcita y un “filler” de ocre rojos y sólo algo de weddellita. Imagen con luz transmitida y nícoles paralelos: color marrón.</p> <p>Imagen de campo negro con luz reflejada: R2 y R3 están separados por una capa de mortero de cal. R2 es naranja oscuro casi rojo.</p>  |  |
| R3   | <p>De oxalatos senso estricto ya que presenta “binder” de whewellita y “filler” de ocre naranjas. Es muy homogénea y presenta un “filler” abundante. Imagen con luz transmitida y nícoles paralelos: color naranja. Imagen de luz reflejada y campo oscuro: R2 y R3 están separados por una capa de mortero de cal. R3 es naranja.</p>   |  |

A las muestras R1 y R3 las llama de oxalato senso estricto ya que presentan un “binder” de whewellita y un “filler” de ocre. Así pues definen como “film” de oxalato de calcio a aquel en que el oxalato de calcio es el “binder” y no a aquel en el que el “binder” puede ser cal o yeso y en ellos se encuentra una pequeña cantidad de oxalato de calcio.

La técnica de las secciones ultradelgadas se vuelve a emplear en el año 2011. En este nuevo estudio, **Giamello et al. (2011)** presentan imágenes de muestras del Palacio Binducci (Siena, Italia) en las que se observa (con nícoles cruzados), en una de las muestras, una capa blanca de whewellita, y en otra de las muestras, una capa con ocre rojos y weddellita y sobre ésta una capa blanca de whewellita. Las muestras del Ayuntamiento de Siena presentan el mismo tipo de imágenes con nícoles cruzados. En otras imágenes, tomadas con luz reflejada y campo oscuro, se aprecia, por un lado, muestras con una única capa blanca de whewellita y, por otro, muestras en las que se distingue una capa constituida por una mezcla de ocre y weddellita, situada por debajo una capa de whewellita. En una de ellas además distinguen la presencia de negro de carbón.

Otro punto a destacar son las aportaciones realizadas por autores que describen la presencia de fosfatos en este tipo de pátinas. **Gratzu et al. (1989)** parecen ser los primeros autores en describir, por medio de técnicas microscópicas, una capa compuesta de fosfato cálcico, y no únicamente mencionar la presencia de fósforo. Definen un primer estrato de color amarillento-avellana, a veces anaranjado a causa de la presencia de pigmentos rojos en contacto con el mármol. Su aspecto es perlado y su espesor considerable; el segundo estrato, de color avellana-gris, es de menor espesor que el anterior. Con microscopía óptica observan sobre el substrato de mármol una capa de color amarillo miel que resulta isótropa al cruzar nícoles; a su vez el mármol subyacente aparece penetrado, con claras señas de interacción, evidenciadas por la presencia de cristales relictos de calcita y procesos de epigenización. El espesor varía de unas pocas décimas de micrómetro a 200  $\mu\text{m}$ . Determinan mediante SEM-EDS que Ca y P son los elementos que componen esta capa. También observan con SEM la estructura esponjosa de la capa, que les parece indicativa de la colofana y señalan que esta identificación es coincidente con las características ópticas.

En 1989, **Kouzel et al. (1989)** también hacen mención del fósforo y su distribución (ver Anexo II). Años después, en 1996, Kouzel, junto con sus colaboradores, presenta

dos trabajos en el simposio internacional de Milán en el que habla de la distribución del fósforo y de su relación con los oxalatos; así **Kouzelis y Tolias (1996)** presentan resultados SEM-EDS, aunque no de microscopía óptica, de monumentos de Atenas, Grecia. Así, describen las pátinas del Templo de Zeus Olímpico -muestran un mapa de distribución de fósforo- donde en algunas muestras hay hidroxiapatito pero no oxalatos. También muestran mapas de distribución de fósforo en la “Stoa” de los Atenienses donde tampoco hay oxalatos y en la iglesia de San Teodoro donde sí los hay. Además, en el Templo de Zeus Olímpico el espesor varía entre 90  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$  y existe una capa externa (10-30  $\mu\text{m}$ ) en la que detectan Si, Al, K y Fe. En el caso de las muestras de Ceramicos las características son similares a las anteriores pero el espesor varía entre 80-90  $\mu\text{m}$  y, en el de las muestras de la iglesia de San Teodoro el espesor varía entre 60-110  $\mu\text{m}$ . También estudian muestras de Delphi (Grecia) en las que las capas parecen más compactas ( $\approx 70 \mu\text{m}$ ). En la mayoría de los casos la pátina penetra en el substrato entre 200  $\mu\text{m}$  y 400  $\mu\text{m}$  a excepción de la iglesia de San Teodoro que lo hace en 100  $\mu\text{m}$ . En todas ellas existe una capa exterior rica en Si, Al K y Fe. En el segundo trabajo, **Kouzelis et al. (1996)** muestran imágenes SEM-BSE de la pátina del “Propylae” (Acrópolis, Atenas) y de la Stoa de los Atenienses (Delphi) indicando de nuevo el contenido (Si, Al, K y Fe) y espesor (10-30  $\mu\text{m}$ ) de la capa exterior, y la presencia de P en el interior. Mencionan la relación inversa que hay entre las cantidades de Si y P (presentan mapas de falso color) e indican que las pátinas encontradas en ambientes urbanos son más porosas que las de ambientes rurales, hecho que se puede apreciar en las imágenes SEM que presentan. Los autores plantean como posible causa el mayor ataque ácido que se produce en las ciudades. Otros autores que hablan sobre capa de fosfatos son **Polikreti y Maniatis (2003)**, que emplean para su estudio microscopía óptica y SEM-EDS. De microscopía óptica muestran una imagen de la pátina (espesor  $\approx 500 \mu\text{m}$ ) en la que se observa en el exterior una capa de color amarillo-naranja-marrón (espesor: 50-70  $\mu\text{m}$ ) y textura homogénea situada sobre una capa blanquecina no cristalina. La capa blanquecina presenta cavidades que se hacen más abundantes conforme más cerca está el substrato marmóreo. En zonas donde la pátina se ha perdido los cristales de mármol se encuentran corroídos y muestran grandes cavidades.

Señalan que la superficie es relativamente suave y plana. Los microanálisis revelan la presencia de Ca, Al, Si, P y en menores cantidades Mg, S y Fe y apuntan que el P procede de la capa de fosfatos interna. Además señalan que las áreas rojas parecen tener

mayor concentración de minerales de la arcilla (lo que infieren de la presencia de Al, Si y Ca) que las amarillas. La baja intensidad del pico del C muestra la escasa contribución de los factores biogénicos en la formación de la superficie exterior. Sólo raramente la superficie presenta pequeñas fisuras en las que se desarrollan colonias de microorganismos, hongos negros, que aparecen en forma de cadenas, formaciones esféricas o agregados esféricos que penetran hasta el contacto entre la capa fosfática y el mármol. El contacto con la superficie de la roca sí está colonizado por microorganismos pero no consideran que estén relacionados con el origen de la capa. La capa fosfática se extiende hasta un espesor de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , es homogénea y amorfa. En esta capa también observan cavidades de unos 50  $\mu\text{m}$  de diámetro y fisuras que son continuación de las de la capa exterior. Al acercarse al contacto con el sustrato el diámetro de las cavidades se incrementa. Aportan un análisis semicuantitativo (tabla 15) de esta capa realizado con EDS, siendo el Ca y el P los principales componentes:

Tabla 15. Composición de la capa fosfática, modificada de Polikreti y Maniatis (2003).

|               | Al    | Si   | P    | S    | Cl   | Ca   |
|---------------|-------|------|------|------|------|------|
| Elementos (%) | 0,009 | 1,29 | 19,3 | 0,88 | 0,10 | 36,0 |
| Óxidos (%)    | 0,17  | 2,76 | 44,3 | 2,19 | 0,12 | 50,4 |

Los análisis en distintas zonas de la muestra ofrecen resultados muy similares, lo que atestigua la homogeneidad de la distribución del P. Otros elementos como Mg, Al, Si, K y Fe también están presentes en esta capa, aunque son más abundantes en los 5  $\mu\text{m}$  exteriores y decrecen hacia el interior hasta que a los 50-70  $\mu\text{m}$  no son apreciables. El contacto entre la capa fosfática y el mármol no es suave y presenta numerosas cavidades entre 30  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los bordes de los cristales del sustrato están corroídos y hay huecos de hasta 400  $\mu\text{m}$  de profundidad dejados por cristales de mármol desaparecidos. La capa fosfática llena estas cavidades que, según **Polikreti y Maniatis (2003)**, debieron de producirse con anterioridad y penetra en el mármol hasta una profundidad de 500  $\mu\text{m}$ . **Polikreti y Maniatis (2003)** infieren que el espesor original de la capa fosfática, sin tener en cuenta los huecos producidos por la pérdida de material, debería ser de 200  $\mu\text{m}$ . Las cavidades también están rellenas por colonias de microorganismos similares a las descritas anteriormente. En las paredes de estas cavidades describen la presencia de calcita de tipo “spiky” que según **García-Valles et al. (1997, 1998)** está relacionada con la acción de los hongos en los cristales de mármol.



En los lugares en que la capa exterior de la capa fosfática ha desaparecido, la superficie exterior del mármol está completamente llena de cavidades rellenas de microorganismos y depósitos compuestos de Si, Al, K y Fe (indicativos de minerales de la arcilla) y S (indicativo de la presencia de yeso).

**Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** emplea la microscopía óptica tanto con luz transmitida como con luz reflejada y SEM para caracterizar las pátinas tomadas del Partenón y del “Erechtheum” ambos en la Acrópolis (Atenas, Grecia). En su trabajo también proporciona datos semicuantitativos sobre la composición elemental, incluyendo datos sobre el fósforo. Muestra un ejemplo de microscopía óptica de las pátinas del Partenón en el que describe una capa marrón de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  de espesor con una estructura microcristalina que se adhiere perfectamente al substrato marmóreo y no presenta signos de deterioro biológico. Con análisis EDS establece la concentración de los distintos elementos (tabla 16), en forma de óxidos, de las pátinas del Partenón a una profundidad de 30-60  $\mu\text{m}$  y a una profundidad de 270-300  $\mu\text{m}$ . Estos valores no son puntuales sino que representan la media de distintas medidas (cuatro muestras en cada caso) con una desviación estándar del 15 % lo que refleja, según **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)**, la heterogeneidad de la pátina.

Tabla 16. Porcentaje en óxidos de los elementos de las pátinas del Partenón y del “Erechtheum”. Modificada de Maravelaki-Kalaitzaki (2005).

| % Óxidos Pátina       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO   |
|-----------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|
| 30-60 $\mu\text{m}$   | 5,86                           | 22,50            | 6,86                          | 1,15            | 0,48                           | 0,84             | 56,54 | 4,69                           | 0,16             | 0,60  |
| Std                   | ±0,89                          | ±1,47            | ±0,53                         | ±0,41           | ±0,18                          | ±0,50            | ±0,89 | ±0,53                          | ±0,03            | ±0,05 |
| 270-300 $\mu\text{m}$ | 5,23                           | 20,58            | 8,64                          | 0,90            | 0,20                           | 1,05             | 55,86 | 4,42                           | 0,12             | 0,40  |
| Std                   | ±0,18                          | ±1,08            | ±0,45                         | ±0,32           | ±0,06                          | ±0,16            | ±0,96 | ±0,42                          | ±0,05            | ±0,11 |

Los resultados revelan que aparecen los mismos elementos tanto en la zona externa como interna de la pátina. La escasa presencia de S la explica por la ausencia de yeso en los espectros de DRX y de FTIR. Asimismo expone mapas de distribución de P, Fe, Ca, Si y S indicando que Fe, S y P se distribuyen casi uniformemente hasta una profundidad de 400  $\mu\text{m}$ . El Si penetra en la piedra hasta una profundidad de 300  $\mu\text{m}$  desde la superficie pero, éste no se puede atribuir a la presencia de polvo atmosférico sino, probablemente, a algún tratamiento rico en Si, e indica que la documentación del museo de la Acrópolis confirma la hipótesis del tratamiento. De las pátinas del “Erechtheum”, **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** indica que tienen un espesor homogéneo de 100  $\mu\text{m}$ .

Observa una textura completamente distinta a la observada en las pátinas del Partenón ya que la pátina del “Erechtheum” se asemeja a un enlucido compuesto de calcita, agregados silíceos y ocre (imagen de microscopio óptico).

Como se ha podido ver, **Polikreti y Maniatis (2003)** hablan sobre la presencia de microorganismos y los relacionan con el origen de la pátina. No son los únicos autores que hacen referencia a la presencia de microorganismos o a la ausencia de los mismos en la caracterización microscópica de las pátinas. Así, **Del Monte y Sabbioni (1983)** caracterizan con microscopía óptica una pátina de apenas 25  $\mu\text{m}$  en la que según los autores se pueden observar restos de la presencia de microorganismos. **Lazzarini y Salvadori (1989)** también hacen un estudio mediante microscopía electrónica de muestras de los monumentos estudiados por **Del Monte y Sabbioni (1983)** –Catedral de S. Maria Assunta e Iglesia de S. Fosca de Torcello (Venecia, Italia)- y afirman que no se observan capas o depósitos homogéneos ni una serie de capas de oxalatos sino cristales de oxalatos concentrados en torno al talo del liquen, apuntando que cuando el liquen muera, la costra entera se despegará de la piedra. **Lazzarini y Salvadori (1989)** también estudian otras muestras, y así, en las imágenes SEM de las muestras de la catedral de S. Zeno (Venecia) observan cristales de weddellita con simetría tetragonal y microgeodas de weddellita. Además, observan óxidos de Fe, no distinguibles por DRX. Mediante EDS obtienen la presencia de los siguientes elementos: Ca, S, Si, Fe, y pequeñas cantidades de Mg, Al, K y P. En muestras del Arco de Tito (Roma) en donde por medio de DRX no encuentran oxalatos u otro componente cristalino inorgánico (por eso no ha quedado reflejado en el Anexo I), sí determinan con EDS la presencia de aproximadamente un 20% de P, 25 % de Si, 5 % de Fe y 7 % de Al.

En 1987, **Del Monte y Sabbioni (1987)** hacen referencia a las muestras del estudio de **Del Monte et al. (1987)** (Anexo II) -vuelven a reproducir la figura 5a (en este caso figura 6c) y una imagen algo desplazada de la figura 5b (figura 6d en **Del Monte et al., 1987**)- y aportan dos imágenes nuevas. En las imágenes nuevas, al contrario que en el primer artículo, no indican de dónde procede la muestra, por lo que con la excepción de las dos imágenes repetidas no es posible saber si éstas proceden de muestras de afloramientos naturales, de monumentos o de artefactos. Indican que el espesor de la capa se encuentra siempre por debajo de las 100  $\mu\text{m}$  y con los análisis de SEM-EDS determinan pequeños porcentajes de Si, Al, K, Na, S, Fe, Mg, Sr, Ba y Cl. Describen las

pátinas como, no homogéneas, con espesor variable y señalan que pueden tener una apariencia masiva, encrustada o estratificada. Observan cómo el depósito puede pasar en unas zonas de estar estratificado a encontrarse, en otras zonas, de forma masiva o incrustado. Añaden que los oxalatos penetran en profundidad en el mármol en una posición intergranular o a lo largo de las microfracturas, aislando así cristales de calcita y creando una banda de mezcla metasomática de oxalato/calcita. Indican que otro tipo de características, como la homogeneidad de la capa de oxalato, se tienen que observar bajo magnificación, aunque no queda claro que técnica han utilizado para ello. Aún así describen el contenido de inclusiones de pequeño tamaño:

-Fragmentos orgánicos: principalmente líquenes de los que se conserva la parte medular. A veces es posible observar individuos enteros incorporados en la capa de oxalatos, aunque más frecuentemente se encuentran médulas de liquen, esporas de hongo, fragmentos de alga o algunas veces huevos de platelmintos distribuidos de forma aleatoria.

-Fragmentos inorgánicos: principalmente cuarzo, feldespato (usualmente feldespato potásico) y minerales menos comunes como piroxenos de Ca y micas de Fe y Mg. Todos estos minerales están relacionados con el viento y se incorporaron a la pátina durante su formación. Señalan que esta hipótesis no se confirma sólo por la forma y tamaño de las partículas sino por su distribución dentro de la capa, ya que se encuentran principalmente en la zona externa.

**Del Monte y Ferrari (1989)** hacen una descripción de pátinas encontradas en afloramientos naturales centrándose en el estudio de los líquenes y las perforaciones producidas por éstos (“pitting”), y no en la descripción de los posibles estratos de la pátina u otras características como las que han referido otros autores. Un año más tarde, **Del Monte (1990)** vuelve a estudiar las pátinas de oxalatos dentro de un estudio más amplio referido a los biodepositos; en él indica que el ácido oxálico segregado por los líquenes puede reaccionar con la calcita para formar oxalato de calcio pudiéndolo hacer de dos formas, en torno al talo del liquen, caso en el que estará asociado a “pitting”, o bien tras el lavado de las áreas situadas bajo las zonas altamente colonizadas, lo que produce depósitos de películas superpuestas pero donde el fenómeno de “pitting” está

ausente. En sus observaciones mediante microscopía de luz transmitida afirma que el espesor varía entre 10  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  y que además de oxalatos hay otras partículas como calcita, cuarzo, feldespatos y partículas amorfas de Fe y Fe/Mn. También utiliza microscopía confocal láser, técnica con la que afirma que se observan numerosos cuerpos no minerales tales como esporas, polen, musgos y fragmentos de la médula de los líquenes. Indican que no hay una separación clara entre la pátina y el sustrato. Entre los elementos que aparecen en la pátina se encuentran Ca, S, Si, Al, Fe, Mg, Na, K y Ti.

En general, el fenómeno de “pitting” ha sido observado en algunas ocasiones de forma macroscópica (p. ej. **Del Monte, 1991**) y en pocas ocasiones ha sido referenciado en los estudios de microscopía. **Salvadori y Realini (1996)** mencionan su presencia y **Krumbein et al. (1989)**, en un artículo centrado principalmente en el estudio del “biopitting” (desarrollo de perforaciones por líquenes), muestran imágenes de oxalatos precipitados a partir de cultivos de hongos, preparados por ellos, demostrando así la capacidad de estos organismos de generar este tipo de oxalato.

En España también hay autores que se han centrado en el estudio de las pátinas haciendo hincapié en la perspectiva biológica, destacando los trabajos de **García-Valles et al. (1996a, 1996b, 1997, 2000, 2002)**, **Blázquez et al. (1997)** y **Valls del Barrio et al. (2002)**.

**García-Valles et al. (1996a)** realizan un estudio petrográfico mediante de microscopía óptica y SEM-EDS. Sin embargo no incluyen imágenes de este estudio sino un esquema en el que resumen la secuencia estratigráfica de las muestras estudiadas indicando que no en todos los monumentos es posible observar una secuencia completa. Para **García-Valles et al. (1996a)** la secuencia completa consiste en la presencia de tres capas principales: una calcítica, otra de yeso y una tercera formada por la acumulación de pequeños cristales. La capa calcítica (50-300  $\mu\text{m}$  de espesor), de color generalmente naranja, es compleja y está, en muchas ocasiones, compuesta de varias subcapas. La composición mineralógica de estas subcapas es la misma, sin embargo varía el tamaño y distribución de los cristales. La calcita es el principal componente pero hay otros, como ambos oxalatos de calcio, fosfato de calcio (normalmente hidroxiapatito), cuarzo (probablemente atrapado del aire) y minerales de la arcilla. En algunas zonas distinguen una laminación que les recuerda la estructura estromatolítica mientras que en otros casos observan formas radiales, lo que les recuerda a una bioconstrucción. Esta capa está ocasionalmente perforada por hifas de hongos que interpretan como una biocolonización

moderna y no relacionan con una posible bioconstrucción de la pátina. Las características de la capa de yeso parecen similares a las de una costra negra por lo que no se resumen en este documento y la tercera capa está compuesta por polvo, pequeños cristales, microorganismos y, en ella, también hay oxalatos.

**García-Vallés et al. (1996b)**, en su estudio sobre las pátinas de la iglesia de Santa María de Montblanc, realizan una descripción de las mismas, mediante el uso de estereomicroscopía, microscopía de luz polarizada, de fluorescencia y SEM. Definen dentro de la pátina una serie de capas a las que denominan, desde el interior hasta el exterior, capa calcítica, capa de yeso y capa de polvo. La capa calcítica (30-70  $\mu\text{m}$  de espesor) es la que contiene oxalatos y fosfatos. Su color es naranja y presenta fluorescencia ultravioleta lo que atribuyen a la presencia de materia orgánica. Muestran una fotografía tomada con microscopio petrográfico en la que indican que la parte inferior de esa capa es más luminosa y homogénea y que a veces penetra en el sustrato. A pesar de la heterogeneidad de la microestructura observan, ocasionalmente, algunos restos de laminación, variaciones en el tamaño de cristal, microesparita o alternancia de bandas claras y oscuras. Muestran una imagen de un fragmento tomada con SEM en la que se aprecian estas laminaciones e indican que la capa inferior es más porosa y tiene cristales de tamaño mayor. De los resultados de SEM señalan que la capa calcítica está formada por cuerpos elongados y globulares de calcita e interconectada por microfibras que forman una red de textura homogénea. De esto muestran una imagen en la que interpretan que se observan filamentos calcificados. Hay envolturas micríticas que a veces se encuentran colapsadas. También indican que no hay suficientes detalles estructurales de los componentes orgánicos constituyentes para permitir su identificación, pero de acuerdo con la microestructura de la capa señalan que se puede interpretar como una bioconstrucción formada por la mineralización y colapso de filamentos de algas u hongos.

La capa externa (capa de yeso) está formada por cristales aciculares de yeso cuyo tamaño disminuye hacia el exterior. Localmente detectan oxalatos (por medio de DRX) y zonas ricas en Fe (por medio de mapas de distribución de elementos obtenidos con EDS). El espesor de la capa oscila entre 40  $\mu\text{m}$  y 400  $\mu\text{m}$  y el color varía de marrón oscuro a negro. Con microscopía observan una estructura microestromatolítica. En algunos casos los cristales de yeso son pseudoradiales más o menos perpendiculares a la superficie y existen estructuras orgánicas filamentosas, también formadas por yeso, lo

que les sugiere un origen orgánico para esta capa. Presentan imágenes SEM de cristales de yeso y otros cristales menores de forma romboédrica que señalan son de whewellita. Por último analizan la capa de polvo atmosférico en la que encuentran restos de bioactividad contemporánea al momento del análisis.

**Garcia-Vallès et al. (1997)**, utilizando el estereomicroscopio, el microscopio petrográfico y SEM-EDS, describen secuencias encontradas en diversas muestras. Sin embargo, únicamente presentan una imagen tomada con el microscopio óptico en la que se pueden apreciar todas las capas descritas ya que no todas ellas se encuentran en todas las muestras. Describen una acumulación de cristales sobre la superficie más externa que no toman realmente como una capa. Por EDS detectan principalmente Ca por lo que infieren que los cristales son de calcita, oxalatos (por la morfología de los cristales) o incluso dolomita. Debajo de ésta se encuentra realmente la capa exterior que **Garcia-Vallès et al. (1997)** denominan capa negra (20-70  $\mu\text{m}$  de espesor) y que tiene un contacto irregular con la capa inferior. Esta capa se encuentra sólo y de forma discontinua en las muestras de la zona baja de la catedral. Está formada principalmente por yeso aunque también hay calcita, cenizas volantes, cuarzo y minerales de la arcilla. La parte externa presenta una morfología anastomosada, la textura en sección es homogénea, a menudo granuda y en algunas ocasiones presenta fisuras perpendiculares a la superficie donde son visibles grietas de retracción.

La siguiente capa, a la que llaman granular beis-gris (100-300  $\mu\text{m}$  de espesor), es homogénea. Su color varía del gris claro al marrón claro y presenta un aspecto botroidal. Sus principales componentes minerales son calcita, oxalatos de calcio y fosfatos de calcio (hidroxiapatito y alfa-ortofosfato). Encuentran NaCl y silicatos en baja concentración. Con SEM, observan estructuras biológicas mineralizadas y muestran imágenes del relleno de un poro por la actividad de un organismo endolítico. En algunas ocasiones observan fibras negras que podrían proceder de materia orgánica. Detectan fenómenos de deterioro (“scaling” o descamación y “chipping”) y fisuras perpendiculares a la superficie, y afirman que no parece que haya interacción de esta capa con la inferior.

Por último, la capa naranja (en lámina delgada marrón claro) tiene un espesor de entre 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . Las principales fases minerales determinadas por DRX son calcita, whewellita, hidroxiapatito y cuarzo. Ocasionalmente identifican por SEM algo de halita y yeso. Indican que en algunos lugares ésta era la única capa presente, caracterizándose

por tener weddellita como componente principal y un espesor de unas pocas micras. La textura al microscopio es homogénea y el tamaño de cristal determinado por SEM es de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . El contacto con el substrato es normalmente neto pero en ocasiones rellena las cavidades de la roca. Esto les parece un efecto biocorrosivo. También describen la presencia de fisuras internas. En algunas muestras esta capa es más gruesa, está laminada y presenta fisuras paralelas a la superficie de la muestra que están rellenas por materia orgánica y cristales de yeso.

En resumen, **Garcia-Vallès et al. (1997)** describen toda la secuencia como si se tratara de una única pátina con más o menos capas y plantean un hipotético mecanismo de formación, generando un esquema gráfico, partiendo siempre desde una hipótesis biológica de la formación de la misma.

En el trabajo de **Blázquez et al. (1997)**, con algunos coautores comunes al de **Garcia-Vallès et al. (1997)**, se vuelve a realizar un esquema de la secuencia teórica completa de una de las pátinas descritas, en concreto la que denominan como de tipo 2. Asimismo, se vuelve a plantear una hipótesis sobre la secuencia de formación de la misma. Emplean la microscopía óptica, la de fluorescencia (para determinar la presencia de materia orgánica) y SEM-EDS. La pátina (10-600  $\mu\text{m}$  de espesor) presenta una morfología exterior que puede ser suave o irregular. Describen la fábrica como masiva con algunos relictos de estructura estromatolítica. La principal fase mineral es la calcita aunque también hay whewellita, weddellita y apatito. Comienzan describiendo la capa más externa, que es discontinua y está formada por yeso. Entre el yeso encuentran restos de estructuras de hongos, algunas partículas de cuarzo y silicatos del polvo atmosférico (imagen SEM), lo que está en consonancia con los análisis obtenidos con EDS. En algunas zonas hay una capa negra delgada que relacionan con la probable presencia de materia orgánica. Una vez descrita esta capa más externa comienzan a describir lo que sería una secuencia completa de la pátina empezando desde la capa más interna en contacto con el substrato (granito). Así, la capa 1, con cristales de calcita (1-6  $\mu\text{m}$ ) subhedrales-anhedrales, se caracteriza por ser marrón y llegar a los 80  $\mu\text{m}$  de espesor. En ella, encuentran ocasionalmente peloides, hifas de hongos y laminaciones de menos de un 1  $\mu\text{m}$  de espesor. La capa 2 (100-200  $\mu\text{m}$  de espesor) tiene un color variable del marrón claro al beis. Según su fábrica diferencian dos zonas, la inferior, que es principalmente micrítica y la superior, esparítica. Los cristales están parcialmente corroídos y algunas veces se presentan en forma pseudoradial. En la zona superior se

pueden observar segmentos epilíticos de hongos, algunos de los cuales están tapizados por cristales de calcita de 0,5  $\mu\text{m}$ . En las muestras donde esta capa está en contacto directo con la roca reconocen cambios laterales a la capa 1 en base a los cambios de color (imagen de microscopía óptica).

En la tercera capa (250-400  $\mu\text{m}$ ) diferencian dos zonas, la inferior con cristales esparíticos de calcita (10-100  $\mu\text{m}$ ) y fábrica pseudoradial y la superior caracterizada por calcita esparítica que forma esferulitos (imagen SEM con un esferulito de unos 20  $\mu\text{m}$  de radio). Aunque compuesto por calcita, encuentran apatito concentrado en el núcleo esferulítico. Muchos de los cristales que forman esferulitos están perforados según su dirección de crecimiento y en algunos hay bacterias que producen formas de disolución en las caras del cristal. En algunas áreas de la zona superior hay porosidad intercrystalina. Esta porosidad está parcialmente tapizada con cristales de calcita de alrededor de 4  $\mu\text{m}$  (imagen SEM). Además observan en algunas zonas hifas de hongos mineralizadas.

Indican que la cuarta capa es marrón y tiene un espesor de hasta 125  $\mu\text{m}$ . La fábrica es esparítica y localmente micrítica. Hay yeso que incrementa su presencia hacia el exterior. Los cristales de calcita muestran una distribución pseudoradial alrededor de relictos de esferulitos. A lo largo del contacto con la capa inferior hay algunas cavidades elongadas de hasta 200  $\mu\text{m}$ . Indican que hay algunos restos de materia orgánica cubiertos parcialmente por yeso (cristales de menos de 0,3  $\mu\text{m}$ ). Por último la capa 5 que es la más externa y que ya había sido parcialmente descrita anteriormente, puede llegar a los 50  $\mu\text{m}$  de espesor, es de color marrón oscuro y a veces tiene una fábrica fibrosa. Está formada por cristales de yeso lenticular asociados localmente con filamentos de hongos y materia orgánica. Al igual que en el caso anterior explican la formación de esta pátina debido a diversas fases de biomineralización.

**Garcia-Vallès et al. (2000)** utilizan para el estudio de distintos depósitos de canteras la microscopía óptica, la microscopía de fluorescencia y SEM-EDS. De todas las muestras que describen sólo en una de ellas existen oxalatos, el resto están compuestas principalmente por calcita. A la capa con oxalatos la denominan costra estromatolítica. Se caracteriza precisamente por su textura estromatolítica y por tener morfología botroidal. El espesor es de alrededor de 300  $\mu\text{m}$  y el color en lámina delgada varía en función del tamaño de cristal de la calcita, de claro en el caso de la pseudoesparita (“sparmicrite” para los autores) a oscuro en el caso de la micrita. En la capa exterior



observan una clara colonización relacionada con líquenes y algas. Con estudios biológicos también determinan la presencia de bacterias. Muestran dos imágenes, una de SEM en la que se observa el aspecto botroidal exterior y una imagen de microscopía óptica en la que se observa las distintas láminas de la costra. En el resto de imágenes es posible observar pátinas de coloración naranja producida por la actividad de organismos, aunque en estas muestras no hay oxalatos ni fosfatos cálcicos. En **Garcia-Vallès et al. (2002)** vuelven a abordar este tema, y siguiendo la misma metodología presentan imágenes diferentes al artículo anterior. La descripción de la capa microstromatolítica es semejante a la anterior pero añaden que en algunas ocasiones se observa una fábrica microcolumnar cuyos niveles están orientados paralelamente al sustrato. El contacto de la pátina con el sustrato es irregular y existen procesos de micritización que afectan a los cristales externos del mármol hasta una profundidad de 2-3  $\mu\text{m}$ . Las texturas laminares características de la pátina a veces contienen peloides. Observan estructuras “patch work” o parches subcirculares de la alteración de la pátina en zonas puntuales. En estas áreas describen la presencia de inclusiones micríticas, restos de la pátina de estromatolitos, granos cristalinos o pequeños intraclastos de calcita. Hay evidencias de microfracturas. Muestran una imagen de microscopía óptica en la que se observa un peloide y una estructura “patch-work”. También presentan las características de otras pátinas en las que no hay oxalatos (pátina microlaminada y pátina monocapa) y de otro tipo en las que encuentran pequeños cristales en la superficie (superficies grises a negras con “biopitting”). Muestran un esquema del posible proceso de formación de las distintas pátinas, entre ellas la estromatolítica. Estos resultados se podrían comparar con los de **Appolonia et al. (1996a)** que también estudian pátinas de afloramientos naturales (lupa binocular y SEM-EDS) pero no presentan todos los resultados. Sin embargo, sí indican que en los afloramientos naturales, o no hay oxalatos, o estos están en poca cantidad, por lo que afirman que estas pátinas son diferentes a las encontradas en monumentos. Además, destacan la presencia de Fe, S o Mn.

**Valls del Barrio et al. (2002)** utilizan microscopía óptica, de fluorescencia y SEM. Indican que la pátina muestra una geometría discontinua, su microestructura es homogénea, sin presencia de láminas y con un tamaño de grano de micrítico a microesparítico. La interfase entre pátina y sustrato es un nivel irregular dolomicrítico. Los colores varían del naranja al rojizo. Observan materia orgánica sobre algunas de las

muestras, gracias al microscopio de fluorescencia, y también rellenando espacios intercristalinos. Los análisis mediante SEM muestran diferencias entre pátinas tomadas de dos pórticos de la Catedral de Lérida (Cataluña, España); así, las pátinas de la puerta principal (imagen de microscopía óptica) son discontinuas, irregulares, tienen un espesor máximo de 100  $\mu\text{m}$  y están constituidas por una sola capa, que muy a menudo sólo tiene unos pocos micrómetros y sigue la morfología y forma de los cristales que constituyen el sustrato rocoso. La textura es granular con porosidad intercristalina. Hay algunos cristales de oxalato y, en algunos casos, la porosidad está rellena por cristales de calcita y dolomita neoformada (imagen SEM-SE). Las pátinas de la puerta de los Apóstoles son más rojas, y su espesor llega a los 500  $\mu\text{m}$ . El contacto con el sustrato dolomítico es irregular (imágenes de microscopía óptica y SEM). De las observaciones al microscopio óptico indican que están formadas por una sola capa pero con el SEM llegan a distinguir dos. Donde el espesor de la pátina es muy bajo los cristales de dolomita muestran formas de corrosión (imagen SEM), lo que según **Valls del Barrio et al. (2002)** debe ser debido a actividad biológica (muestran dos imágenes SEM en las que según indican se observa la destrucción parcial del sustrato). Por último, mediante espectroscopía Mössbauer caracterizan los óxidos de hierro y por ICP determinan Fe, Sr y Ti, cuyos valores se incrementan en la pátina con respecto al sustrato.

Por otra parte en España hay autores que, como Fassina o Alessandrini (Anexo II) en Italia, son partidarios de un origen artificial de las pátinas y al igual que estos caracterizan las pátinas de forma extensiva mediante microscopía. Así, **Álvarez de Buergo et al. (2000)** utilizan la microscopía óptica, SEM-EDS y la microsonda electrónica. Al tratarse de un resumen únicamente muestran una imagen de la pátina con microscopía óptica (nícoles cruzados) y los perfiles de análisis EDS realizados para los elementos Ca, P, Si y Al. El espesor de la pátina es de alrededor de 80  $\mu\text{m}$  pero puede alcanzar 200  $\mu\text{m}$ . Está firmemente adherida al sustrato y se puede apreciar una ligera laminación (hasta 4 capas en algunas áreas) que es diferenciable por su textura y color; la textura es criptocristalina hacia el interior y microcristalina hacia el exterior mientras que en otras zonas el interior de la pátina es casi completamente isótropo. Hay un sistema de fisuras paralelo a la pátina y otro perpendicular a ella. Por medio de microsonda electrónica detectan mayor contenido de P en la pátina que en el sustrato y observan mayor concentración de Si, Fe, Al y K en las capas exteriores. De los minerales determinados por DRX indican que las únicas fases reconocibles al

microscopio óptico son los silicatos. También el yeso muestra cristales bien definidos pero sólo se encuentra en fisuras y rellenando poros. En las observaciones SEM no encuentran estructuras biológicas y señalan que la apariencia de la pátina es la de una pasta que lo cubre todo homogéneamente. Posteriormente, en **Alvarez de Buergo et al. (2002)** y en **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)** amplían la información sobre este estudio, utilizando las mismas técnicas. A continuación se detalla un compendio de lo aportado en ambos artículos aunque no todo esté reflejado en ambos, ya que, por ejemplo, los mapas obtenidos con microsonda electrónica sólo pueden ser consultados en **Álvarez de Buergo y Fort González (2003)**. Definen la pátina con un espesor medio de 80-100  $\mu\text{m}$  e indican que en algunos lugares puede exceder los 200  $\mu\text{m}$ . Observan la presencia de tres capas. Indican que la pátina aparenta cubrir el substrato uniformemente siguiendo la geometría externa del mismo. La textura de la pátina es criptocristalina hacia el substrato calcítico y un poco más microcristalina hacia la superficie. En algunas áreas la parte interna de la pátina muestra un aspecto anubarrado (“cloudy”) y es completamente isotrópa, no teniendo las partículas una clara identidad morfológica. En la parte más externa existe una línea de pequeños cristales adheridos a la superficie (cuarzo, feldespato, calcita y yeso) procedentes de la adhesión de polvo atmosférico. La pátina está bien preservada aunque existe un sistema de fisuras paralelas a la superficie, y también describen un sistema de fisuras perpendicular en algunas áreas del substrato que no afecta a la pátina, así como un sistema de fisuras que afecta a la pátina y que es perpendicular a la superficie. De las observaciones SEM mencionan la falta de estructuras biológicas y que la apariencia de la pátina es la de una pasta suave que cubre la piedra homogéneamente. Indican que el único mineral con cristales bien definidos es el yeso. Éste se encuentra rellenando fisuras, poros y también en la superficie de la pátina. Aportan otros datos obtenidos con microscopía electrónica y microsonda electrónica. Así, encuentran microfisuras en puntos aislados del substrato conectados en forma de mosaico, y los espectros EDS indican que la pátina presenta un mayor contenido en Al, Fe, K, Ti y P. Los resultados obtenidos mediante microsonda electrónica también indican un mayor contenido de fósforo en la pátina que en el substrato. La concentración de Si, Fe, Al y K es mayor en las capas externas que en las internas. Con microsonda electrónica realizan perfiles lineales de distribución de elementos. Las tendencias de los perfiles de Ca, P y S son paralelas, lo que relacionan con la existencia de fosfatos y yeso. Los perfiles de Si, Fe, K y Mg son también bastante

parecidos entre sí. Los elementos que muestran mayor concentración son, de mayor a menor: Ca, Si, Al y P. Esta distribución de la pátina no se encuentra en todas las muestras, en algunas sólo se encuentra una capa similar a la capa más externa de la secuencia descrita anteriormente. Con microsonda realizan también mapas de distribución de elementos teniendo en cuenta los resultados previos de los perfiles lineales (Al, Fe, P, Cl, Na, Ca, S y K). De acuerdo con la distribución elemental, de una muestra a la que denominan pátina clara, establecen tres capas, la externa (espesor  $\approx 40 \mu\text{m}$ ), la intermedia (espesor  $\approx 15 \mu\text{m}$ ) y la interna (espesor  $\approx 100 \mu\text{m}$ ). El contenido en Ca, P, Cl y S se incrementa desde las capas externas a las internas, incrementándose aún más el contenido en Ca del substrato. Al, Fe, K y Na no ofrecen un contraste significativo, los dos primeros tienen una baja presencia en las dos capas más externas y no aparecen en la interior. El K decrece desde la capa externa a la interna y el Na aparece débilmente en la capa externa y se incrementa levemente en la interna. Por último describen una pátina, de la que no muestran imágenes, a la que denominan oscura para distinguirla de la utilizada para establecer el espesor de las tres capas (pátina clara). La pátina oscura difiere de la clara en las características de su capa más externa, ya que en ella se pueden distinguir tres subcapas en función de la distribución de Ca.

Además de las observaciones microscópicas de pátinas muestreadas en monumentos, en cantera o en afloramientos naturales, hay autores que han creado o utilizado tratamientos en los que existe presencia de oxalatos. Estos autores también han aportado descripciones de carácter microscópico. **Camaiti et al. (1996)** observan con el estereomicroscopio cómo se forman craquelados similares a las que hay en monumentos en los tratamientos que ellos han aplicado. Los tratamientos los realizan por duplicado y los mantienen en el interior y en el exterior. De éstos sólo en el que contiene aceite de linaza se genera oxalato y únicamente en el que está situado en el exterior. Al examinar las diferencias en la sección de lámina delgada apuntan que el tratamiento en el que se ha formado oxalato de calcio (exterior) presenta una coloración más oscura. De esta muestra presentan una imagen de microscopía óptica con nícoles cruzados en la que se observa cómo la textura de la pátina está caracterizada por la presencia de cristales de calcita microcristalinos en una matriz criptocristalina. Aunque no mencionan el espesor, por la escala se puede estimar que es de unos  $80 \mu\text{m}$ . **Matteini et al. (1996)** muestran una imagen SEM de whewellita formada tras la aplicación sobre un mármol de un

tratamiento con oxalato de amonio. Tras el tratamiento se forman cristales claros de morfología alargada que los autores indican son los típicos de la whewellita. Por su parte, **Sharma et al. (1996)** estudian la posibilidad de utilizar ácido oxálico entre los productos empleados para pulir el mármol del Taj Mahal para protegerlo de los fenómenos de “pitting” tratando de formar una pátina de oxalato de calcio. Hacen un estudio utilizando entre otras técnicas el SEM. Al aplicar directamente el ácido oxálico no observan la formación de una película sino fenómenos de lixiviado (“leaching”), formación de ampollas (“blistering”) y cristalizaciones en forma de flor (“flowering”) a lo largo de los cristales de calcita. Deciden entonces utilizar una técnica compuesta en la que intervienen más productos como PbO (1%), SnO (1%) ambos junto a agua destilada, ácido bórico (1%) y ácido oxálico (1%). Con esta técnica los espacios intergranulares entre los cristales de calcita se reducen debido a la precipitación de cristales de oxalato y al redondeo de la superficie de otros cristales debido al efecto del PbO y SnO. Indican que la película de oxalato se forma por sustitución metasomática. Por último, **Cezar (1998)** muestra dos imágenes SEM en las que se aprecia el antes y el después de una muestra de mármol en la que se ha aplicado oxalato de amonio con la intención de formar una capa de oxalatos. La profundidad de transformación es de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  (medido con FT-IR). Visualmente la muestra parece no cambiar, pero mediante SEM aprecia cómo los cristales redondeados de calcita se alargan como resultado del tratamiento.

### 3.5 El origen

Uno de los aspectos que ha suscitado mayor debate y que aún lo suscita es el del origen de las pátinas. A veces el debate sobre el origen de las pátinas pasa a ser secundario y queda enmascarado al centrarse únicamente en el origen de los oxalatos de calcio. Pueden, por tanto, resumirse estos antecedentes refiriendo por un lado las distintas hipótesis dadas o secundadas por diversos autores sobre el origen de las pátinas y, por otra parte, sobre el origen de los distintos componentes que las forman, refiriendo no sólo las explicaciones relativas al origen de los oxalatos cálcicos sino también de otros componentes como las arcillas, óxidos de hierro o fosfatos cálcicos. Establecer el origen de cada pátina es complejo y cada autor ha tratado el estudio de sus muestras de

forma individual, por lo que hacer una generalización podría desvirtuar los estudios previos. Por ello se han elaborado en esta tesis una serie de tablas que se pueden consultar en el Anexo III, en las que se refieren, por una parte y para cada trabajo, las hipótesis o teorías sobre el origen de la pátina y las evidencias utilizadas para apoyarlas (Anexo IIIa), y, por otra parte, las explicaciones que se han dado sobre el origen de los componentes minerales (Anexo IIIb), y de los elementos químicos (Anexo IIIc), que pueden diferir a las de la pátina. Por esta razón, que el posible origen de un componente de la pátina no sea el mismo que el atribuido a la pátina, se ha añadido en los Anexos IIIb y IIIc una columna en la que se indica el origen de la pátina en su conjunto.

Sin embargo, una vez otorgada al lector la posibilidad de una consulta más detallada de cada caso en particular se hace necesario presentar un breve compendio de las hipótesis planteadas sobre el origen de la pátina y de sus componentes. No es la primera vez que se lleva a cabo esta tarea, como se puede comprobar en el resumen de alguna de las publicaciones incluidas en las tablas del Anexo III. El resumen más extenso sobre su origen lo llevó a cabo **Alessandrini (2005)**, en un trabajo sobre la película de oxalato, tal y como esta autora la denomina, e incluye una clasificación de las distintas hipótesis sobre el origen. Las clasifica en cuatro grupos: biológica, química, de aportación del hombre y de depósito atmosférico. En la de origen biológico incluye las pátinas causadas por la interacción de líquenes, hongos y bacterias con el substrato pétreo. Esta hipótesis fue por primera vez presentada por **Liebig (1853)** para explicar la presencia de oxalato sobre elementos marmóreos del Partenón y según ella el ácido oxálico producido por el metabolismo del liquen reaccionaría con la calcita del mármol dando lugar a la formación de oxalato cálcico. Debido a que **Alessandrini (2005)** defiende el origen artificial de la película de oxalatos en los monumentos, rebate en este trabajo alguno de los argumentos que se han ido exponiendo a favor de este origen. Por ejemplo, rebate el argumento a favor de la hipótesis liquénica de que no existen películas de oxalatos en ambientes confinados, señalando que en la bibliografía sí se encuentran casos. También rebate la afirmación de que la película encontrada en monumentos sea igual a la encontrada en afloramientos rocosos, ya que dice que en el momento del estudio no había suficiente documentación científica que permitiera una comparación segura con el crecimiento de oxalatos en cantera, en lo que se refiere a la presencia de líquenes. Además señala que **Matteini et al. (1986)** descartaron que la película encontrada en la Fuente Gaia (Palacio Público de Siena, Italia) de Jacopo Della

Quercia, fuera similar a la de la cantera tras examinar ésta y observar costras completamente diferentes en cuanto al color, morfología, espesor, estructura y composición, y añade, citando a **Lazzarini (1989)**, que el color de la película no se explica por la intervención de los líquenes. Y que el fenómeno de “pitting”, es decir las microperforaciones producidas por los líquenes, que se encuentran a veces sobre la película de oxalato (en particular sobre el substrato marmóreo) sea tomado como un signo inequívoco de que el origen es atribuible a líquenes viene desmentido por el hecho de que el “pitting” es frecuente no sólo en superficies marmóreas sino en substratos pétreos de toda naturaleza expuestos a una fuerte acidez de la precipitación atmosférica. En cuanto a la teoría que relaciona el origen con la presencia de microorganismos la rebate diciendo que raramente se encuentran in situ restos de formas biológicas que se correspondan con la película de oxalato; así, la eventual caída del talo puede estar acompañada del desprendimiento de la película, pero entonces se pregunta que cómo se justificaría la presencia duradera de la película sobre la superficie sin ninguna traza microbiológica. Añade que tampoco es posible justificar la extrema difusión de la película, tanto en zonas pequeñas como en grandes, sin que la presencia de líquenes haya sido señalada en archivos (cartas, acuarelas, etc.). También se pregunta que cómo es posible que se encuentre la película en un edificio de Cagliari (**Alessandrini et al., 1989a**) en el que no hay evidencias de líquenes mientras que en los edificios de alrededor con el mismo substrato pétreo presentan claras evidencias de la presencia de líquenes. Añade que algunos autores han reproducido experimentalmente en laboratorio, a través de cultivos de hongos sobre una superficie marmórea, el oxalato de calcio, pero discute que estos autores no han aportado información sobre las características del producto obtenido (espesor, estructura, cohesión y adhesión al substrato, estratigrafía, etc.) y tilda, por tanto y por lo menos, de inoportuno hablar de la formación de una película de oxalato si no se continúa adecuadamente la investigación. También se pregunta que cómo se justifica, con la hipótesis biológica, la presencia de la película sobre substratos de silicatos como una arenisca o un granito, o una terracota, que de dónde provendría el  $\text{Ca}^{2+}$ . Por último se pregunta cómo se justifica con esta hipótesis la presencia de películas de oxalato por debajo de las cuales son bien visibles las trazas del trabajo llevado a cabo en el elemento lapídeo y donde el substrato no presenta evidencias de una superficie colonizada.

De la siguiente hipótesis, la química, indica que hoy en día se presenta como la hipótesis más acreditada en el mundo científico y consiste en atribuir la formación del oxalato de calcio a transformaciones en el tiempo de productos particulares aplicados sobre la superficie del Bien con finalidades diversas, finalidades que por el momento sólo forman parte de hipótesis. Los tratamientos pudieron ser aplicados originalmente como acabado para homogeneizar cromáticamente la superficie lapídea, para atribuir a la misma mayor brillo, como preparación de policromías, hoy perdidas, o podrían haber sido utilizados para preservar la superficie pétreo de los agentes atmosféricos. Los tratamientos también pudieron haberse aplicado en tiempos posteriores a la fase original, a menudo sobre superficies degradadas, en este caso, con una finalidad exclusivamente conservativa, o podrían haber sido aplicados para unificar el color de la superficie después de la sustitución de elementos muy deteriorados. La película podría tratarse, según **Alessandrini (2005)**, de la bien conocida y documentada “scialbature” siguiendo la terminología corriente, o “patinature” siguiendo la terminología histórica, entendiéndose en este caso que la pátina artificial que se dió en la superficie para esconder el daño causado con el uso no juicioso del púlido.

**Alessandrini (2005)** indica que de los datos de archivo no es posible extraer el período de aplicación del tratamiento pero que pudo haber aplicaciones sucesivas en el tiempo tal como evidencian las observaciones estratigráficas, y dice que es posible hablar en la mayoría de los casos de tratamientos aplicados en los primeros años del siglo XIX. Siguiendo la hipótesis química, los iones oxalato representarían el producto de una natural y espontánea “mineralización” a través de mecanismos de fotooxidación de las sustancias orgánicas naturales (cera, resina, grasa vegetal y animal, aceite secante, cola, leche, lechada de cal, caseína y caseinato de calcio, huevo, melaza, goma arábiga, manteca de cerdo, etc.) que se citan en los recetarios antiguos y en la bibliografía; trazas de estos componentes se individualizarían en la película de oxalato al no estar totalmente mineralizado el residuo del producto orgánico empleado en el tratamiento, esto es, no se habría transformado totalmente el producto orgánico a producto inorgánico. Indica que hay un caso probado en el que se ha contrastado cómo una película de goma arábiga aplicada en una restauración de un fresco se ha transformado en menos de 40 años en oxalato de calcio (**Ronca, 1990**) y que en laboratorio se ha demostrado que la transformación de aceite de linaza en oxalato empieza alrededor de los dos años desde su aplicación (**Camaiti et al. 1996**).



**Alessandrini (2005)** dice que si se toma como plausible la formación del ácido oxálico a partir de una transformación química de productos orgánicos, faltaría por explicar el resto de los componentes que la constituyen, así:

- el calcio podría provenir del substrato pétreo o podría estar presente como componente del tratamiento aplicado sobre la superficie (por ejemplo como carbonato de calcio pulverizado), o ser depositado como particulado atmosférico (pero especifica que en este caso difícilmente se habría formado una película homogénea y compacta);
- el yeso podría ser el producto de sulfataciones del substrato pétreo o podría constituir el componente de otros tratamientos efectuados antes o después del tratamiento de oxalatos;
- los silicatos provendrían de la atmósfera;
- el silicato amorfo provendría, muy posiblemente, de otros tratamientos (silicificación);
- los óxidos e hidróxidos de hierro (ocre amarillo) podrían haber sido añadidos voluntariamente para reducir el brillo del tratamiento o para homogeneizar las características cromáticas de la superficie (pátina de envejecimiento) o podrían, aunque la hipótesis no encuentra el consenso adecuado, ser debido a trazas de compuestos de tipo orgánico o inorgánico englobados dentro de la película en su formación.

En esta hipótesis no se excluye la posibilidad, que muchos sostienen, que prevé que la transformación de la sustancia orgánica en ácido oxálico, a través de procesos metabólicos de microorganismos presentes como impurezas o como componentes de la misma sustancia orgánica, o depositados de la atmósfera sobre la superficie lapídea.

La cuarta hipótesis que presenta es la de la **aportación directa del hombre**, según la cual el ácido oxálico se emplearía de forma habitual, como señalan fuentes literarias y verbales (artesanos, restauradores, etc.) para algunos trabajos particulares como por ejemplo el pulido del mármol. **Alessandrini (2005)** excluye tal hipótesis porque habría sido muy difícil que luego el ácido oxálico empleado hubiera podido formar una película coherente y compacta con las características peculiares descritas, siendo prácticamente imposible explicar con esta hipótesis la presencia de películas de oxalato no sometidas históricamente al pulido como frescos, terracota, piedra silíceas, etc.

La última hipótesis es la **del depósito atmosférico**, según la cual la formación de la película sería debida al depósito sobre la superficie pétreas de contaminantes atmosféricos que contienen ácido oxálico y oxalato soluble. Para **Alessandrini (2005)** es una hipótesis escasamente atendible teniendo en cuenta las particulares características

de coherencia y compacidad de la película, no compatibles con un depósito atmosférico y con una cantidad extremadamente baja de contaminantes.

Finalmente y a pesar de haber mostrado claramente su preferencia hacia una de las hipótesis **Alessandrini (2005)** concluye este resumen indicando que difícilmente se podrá llegar a definir el origen de la película de modo unívoco pudiendo éste variar en cada caso.

Un ejemplo de monumento al que su pátina se le ha atribuido tanto el origen biológico como el artificial sería el Arco de Constantino –Roma, Italia- (**Cipriani y Franchi, 1958; Guidobaldi et al., 1982, 1984; Del Monte et al., 1987**). Aunque los autores que optan por el origen artificial de la pátina del Arco de Constantino (**Guidobaldi et al., 1982, 1984**) no lo mencionan, en otro trabajo llevado a cabo por **Alessandri et al. (1986)** se menciona que el escultor Pietro Bracci (S. XVIII) registra las labores de restauración de algún elemento del Arco de Constantino describiendo el material usado (aceite de linaza cocido y colores al óleo).

En cuanto al origen natural defendido por otros autores **Garcia-Vallés et al. (1998)** presentan una detallada descripción del posible proceso de formación de pátinas naturales, detallando una secuencia en la que se forma primero una capa calcítica y una capa de yeso. Basan su teoría en los datos obtenidos en distintas investigaciones (Anexo IIIa) e indican que en algunas ocasiones se encuentran oxalatos y fosfatos de forma puntual que pueden haber sido causados por actividad biológica. En cualquier caso estos elementos no son los principales constituyentes de la pátina y no las consideran como de oxalatos y/o fosfatos, sino calcítica y de yeso. Sin embargo se ha incluido esta información aquí porque señalan que existe la presencia de estos elementos aunque sea de forma aislada y como se refería en el apartado del término pátina hay distintas clases de pátina, llevando algunas de ellas por su apariencia a confundirse con las pátinas de las que se trata en este proyecto de tesis y es necesario también tener en cuenta las explicaciones que sobre su origen se han dado.

Por último, en la figura 4 se resumen las distintas hipótesis planteadas en la bibliografía sin entrar a valorar el acierto de las mismas.

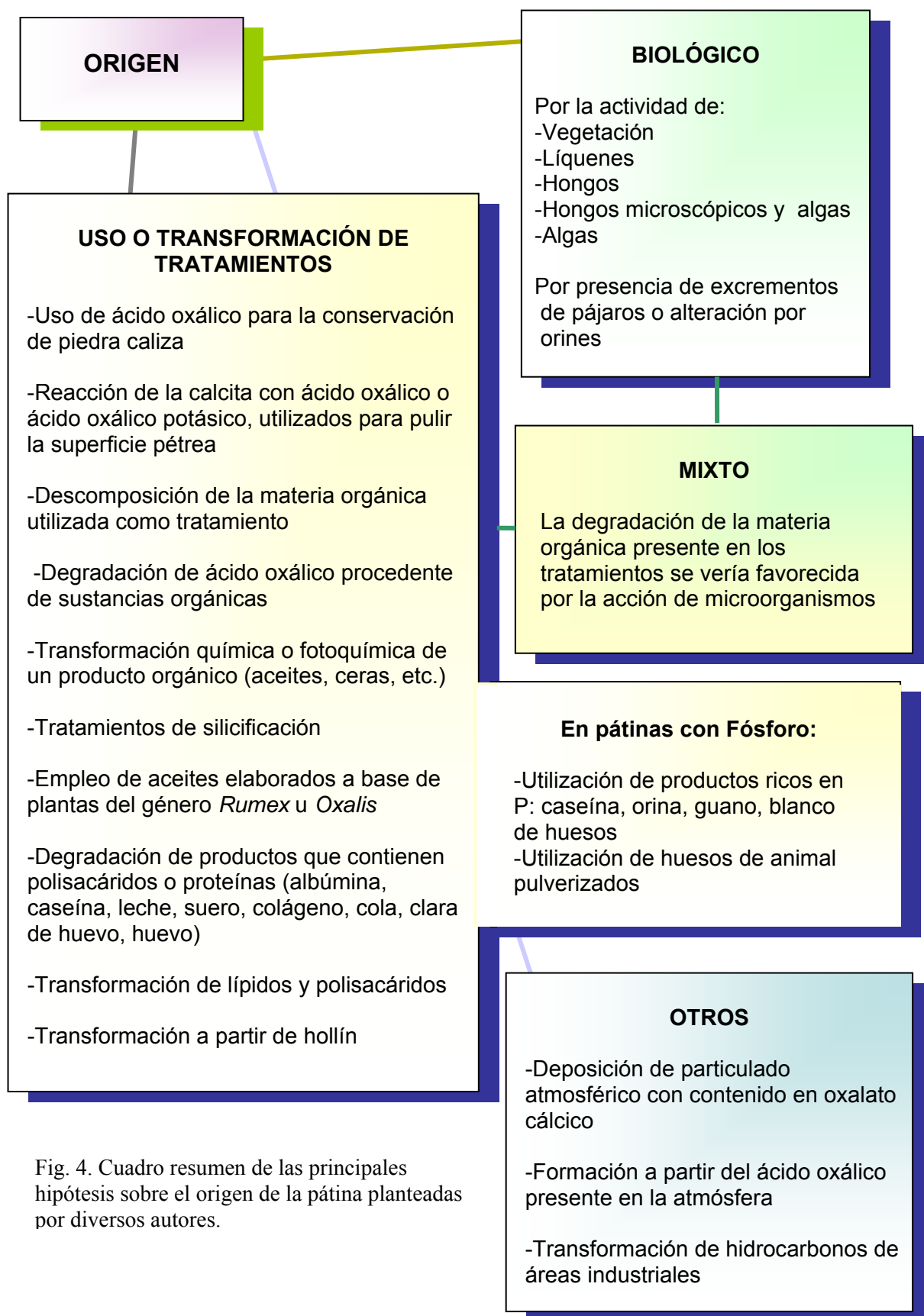


Fig. 4. Cuadro resumen de las principales hipótesis sobre el origen de la pátina planteadas por diversos autores.

## 4. PARTE I. CARACTERIZACIÓN DE PÁTINAS HISTÓRICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

### 4.1 Metodología

Tal y como se explica en la introducción, la descripción de la metodología se ha incluido tanto en la parte I como en la parte II. La metodología de la parte I se centra en la toma de muestras y en la explicación de las técnicas utilizadas para la caracterización de las pátinas de los monumentos, mientras que la metodología de la parte II comparte alguna de las técnicas empleadas en la parte I, por lo que no se vuelven a explicar, e introduce otras técnicas empleadas para la evaluación de la efectividad y durabilidad, que sí se explican en el correspondiente capítulo.

Por otro lado hay que resaltar que los fundamentos de algunas técnicas se explican más detalladamente que los de otras. Esto es porque en la mayoría de las técnicas sus fundamentos han sido ampliamente descritos en la literatura y su uso es ya generalizado. Las técnicas que se han explicado con mayor profundidad son aquellas de las que se evalúan las posibilidades que ofrecen en el estudio de la pátina, en concreto dos técnicas portátiles, la espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) y la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS). Igualmente se ha optimizado la metodología para la disolución de las muestras y su posterior análisis mediante cromatografía iónica, y, debido a la estructura de la tesis, los resultados de esta optimización se han incluido en el capítulo de metodología, mientras que los resultados de los análisis de las muestras se han incluido en los correspondientes subcapítulos de resultados.

#### 4.1.1 Toma de muestras

Uno de los problemas en los trabajos de investigación en la conservación del Patrimonio Arquitectónico es la toma de muestras. Hay que tener presente que los edificios objeto de estudio están protegidos por leyes, nacionales y autonómicas como la Ley de Bases del Patrimonio Cultural Ley 13/85 de 6 de Julio de 1985 (**Diário Da República, Lei nº 13/1985**), Ley del Patrimonio Cultural Portugués Ley 107/01, de 8 de Septiembre de

2001 (**Diário Da República, Lei nº 107/2001**) , la Ley 16/1985 de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español (**BOE de 29 de Junio de 1985**), la Ley 12/2002, de 11 de julio, de Patrimonio Cultural de Castilla y León, (**BOCyL de 19 de Julio de 2002** ), la ley Ley 4/1990, de 30 de mayo o la ley del Patrimonio Histórico de Castilla-La Mancha (**BOE de 14 de Septiembre de 1990**) . Además muchos de ellos son bienes de interés cultural (BIC). Esto hace que la toma de muestras esté limitada, obligando a una selección minuciosa de los puntos de muestreo, así como a la selección de técnicas analíticas que permitan obtener la mayor cantidad posible de información con la menor cantidad de muestra posible. Por esto, y en función de los objetivos perseguidos también es recomendable la utilización de técnicas no destructivas.

Se realizó una búsqueda documental y de campo que permitió seleccionar los edificios para obtener las muestras. Las muestras de pátina se tomaron de distintos edificios y de distintas fachadas dentro del mismo edificio para poder observar si se aprecian diferencias según la orientación en el edificio, época constructiva, localidad de emplazamiento, etc. La pátina tiene un espesor muy reducido y está firmemente adosada al substrato rocoso por lo que todas las muestras obtenidas están constituidas por pátina y substrato. Esto es particularmente positivo porque permite estudiar el substrato rocoso y su relación con la pátina sin tener que hacer una toma de muestras mayor.

Para la toma de muestras se utilizaron espátulas y escalpelos. Se ha detallado la localización de las muestras en la fachada así como su orientación en los correspondientes capítulos. En la nomenclatura utilizada, las dos primeras letras corresponden con la provincia o, en el caso de Portugal, el país; las dos siguientes indican la localidad del edificio muestreado. En la tabla 17 se muestra una relación de los monumentos donde se ha muestreado pátina y en la figura 5 se localizan los municipios donde se emplazan estos monumentos.

Además se han utilizado muestras de investigaciones anteriores como son las de Nuevo Baztán y Uclés (**Álvarez de Buergo et al. 2002, 2004**) de las que no presenta en esta tesis un estudio pormenorizado al encontrarse ya publicado. Así se han tenido en cuenta los datos disponibles de las muestras de ambas localidades para la discusión final de la tesis, y se han empleado las muestras de Nuevo Baztán para el establecimiento de la metodología a seguir durante la evaluación de algunas técnicas como son las técnicas no destructivas de espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva portátil: “Energy Dispersive X-Ray Fluorescence” (EDXRF).

Tabla 17. Relación de monumentos muestreados.

| Provincia        | Ciudad                  | Monumento                           |
|------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Burgos (BU)      | Aranda de Duero (AR)    | Iglesia de San Juan                 |
|                  |                         | Iglesia de Santa María              |
|                  | Peñaranda de Duero (PE) | Colegiata de Santa Ana              |
|                  |                         | Casa particular                     |
|                  | Covarrubias (CO)        | Iglesia de Santo Tomás              |
|                  |                         | Palacio Ducal                       |
|                  | Lerma (LE)              | Monasterio de San Blas              |
|                  |                         | Arcadas de la Plaza de Santa Clara  |
|                  |                         | Colegiata de San Pedro              |
|                  |                         | Arco-Cárcel                         |
|                  | Hortigüela (HO)         | Monasterio de San Pedro Arlanza     |
|                  | Silos (SI)              | Monasterio de Silos                 |
|                  | La Vid (VI)             | Monasterio de Santa María de la Vid |
| Guadalajara (GU) | Cifuentes (CI)          | Iglesia del Salvador                |
|                  |                         | Convento de Santo Domingo           |
|                  | Guadalajara (GU)        | Palacio del Infantado               |
| Salamanca (SA)   | Ciudad Rodrigo (CR)     | Casa de los Vázquez                 |
|                  |                         | Iglesia de San Pedro y San Isidoro  |
|                  |                         | Capilla de la Tercera Orden         |
|                  |                         | Hospital de la Pasión               |
|                  |                         | Iglesia de San Agustín              |
|                  |                         | Catedral                            |
| Valladolid (VA)  | Cigales (CI)            | Iglesia de Santiago                 |
| Lisboa (LI)      | Lisboa (LI)             | Monasterio de los Jerónimos         |

Nota: Entre paréntesis las siglas utilizadas para la nomenclatura de las muestras.



Fig. 5. Mapa de la Península Ibérica con las localidades dónde se ha estudiado pátina en esta tesis. Los números correlaciona la localidad en el mapa con las imágenes del monumento estudiado y con imágenes de algunas de las muestras tomadas.

#### 4.1.2 Determinación de los parámetros cromáticos

Uno de los aspectos más destacados de la presencia de pátinas en los monumentos es su color. Las pátinas tienen un color característico que proporciona a la superficie de la piedra tonos anaranjados e incluso rojizos. Las variaciones en el color podrían ser debidas a diversas causas como las diferencias entre los componentes de la pátina o el que las pátinas hayan sufrido una evolución cromática con el paso del tiempo influenciada quizás por la climatología, la insolación, etc. Esto hace que el color sea una seña de identidad de las pátinas y un posible criterio de identificación. Como se ha mostrado en los antecedentes existen distintas formas de abordar el estudio del color. En esta tesis el color de las patinas se determinó tanto en el laboratorio como sobre el propio monumento con un espectrofotómetro Minolta, modelo CM-2002 (Fig 6.a). Los parámetros analizados, fueron  $L^*$  -luminosidad-,  $a^*$  y  $b^*$  -parámetros cromáticos- (**Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1986**), ya que son los que se suelen utilizar en la mayoría de las normativas de análisis de color (**Fort, 1996**). Se determinó la Croma o saturación del color ( $C^*$ ) mediante la siguiente expresión matemática:

$$C^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Estos parámetros se definen del siguiente modo:

- Luminosidad ( $L^*$ ): atributo que determina el grado de luminosidad, brillo u oscuridad de un color. Muestra valores comprendidos entre 0 (negro puro) y 100 (blanco puro). Cuanto más alto el valor, más claro, y cuanto más bajo, más oscuro.
- Coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$ : el eje  $-a^*$ ,  $+a^*$  representa el grado de saturación hacia color el verde ( $-a^*$ ) y hacia el rojo ( $+a^*$ ). El eje  $-b^*$ ,  $+b^*$  representa el azul-amarillo.
- Croma ( $C^*$ ): es un atributo de calidad del color y hace referencia a la profundidad, viveza, pureza y saturación del color. Determina el grado de separación entre el color puro y el color gris o acromático.

También se analizaron el índice de blanco (WI) y el índice de amarillo (YI) según la ASTM E313 (**American Society for Testing and Materials, 2000**). El iluminante utilizado fue el D65 con un ángulo de  $10^\circ$ .

#### 4.1.3. Microscopía óptica de luz transmitida

La caracterización petrográfica se realizó mediante el estudio de las láminas delgadas empleando dos equipos de luz transmitida. El equipo *Karl Zeiss Germany*, que está dotado con un ocular con escala graduada, y el equipo *Olympus BX51* (Fig 6.b) con una cámara digital acoplada modelo *Olympus DP12*, que fue utilizada para realizar las fotografías digitales.

Este estudio consistió en la caracterización petrográfica tanto del sustrato como de la pátina. Para realizarlo se completó el estadillo que se muestra en la figura 7. El hecho de que, tal y como se ha visto en los antecedentes, la pátina pueda estar constituida por diferentes capas hizo necesario realizar un estudio microestratigráfico de las muestras, por lo que se hizo necesario una preparación especial de las láminas delgadas.

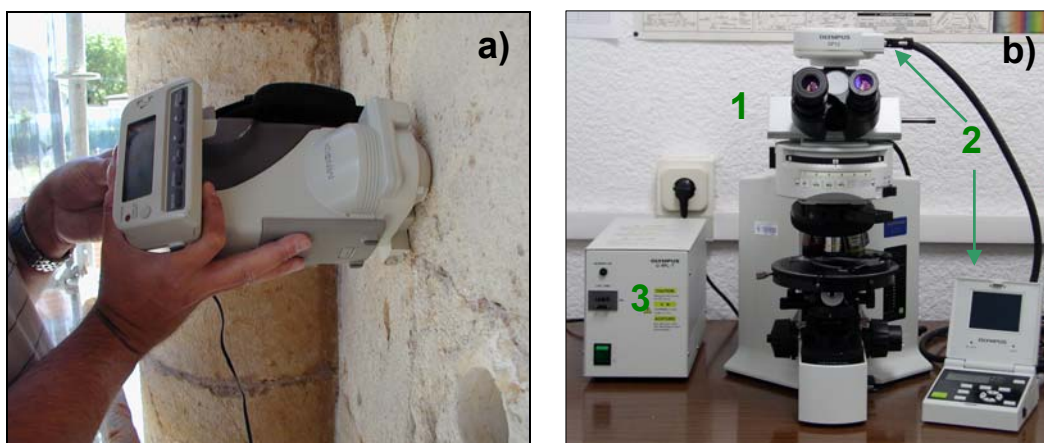


Fig. 6. a) Espectrofotómetro *Minolta*, modelo CM-2002; b) Microscopio de luz transmitida *Olympus BX51* (1) acoplado a la cámara digital *Olympus DP12* (2) y a una lámpara de mercurio *Olympus U-RFL-T* (3).

Preparación de láminas delgadas con pátinas: las técnicas de preparación de láminas delgadas fueron puestas en práctica por primera vez por Sorby (1826-1908) y no difieren sustancialmente de las actuales (**Ques y Tritlla, 1997**). Sin embargo, las características morfológicas de las muestras con pátina hacen necesario realizar ciertas modificaciones en el proceso habitual de preparación de láminas delgadas.

Se trata de muestras de reducido tamaño, de superficie aproximada de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  y espesor aproximado de 0,5 cm, (Fig. 8 a), lo que hace que sea necesario su inclusión en un bloque de resina. En este caso se utilizó una resina de tipo epoxy, que se forma a



partir de la mezcla de dos componentes: una resina y un catalizador o endurecedor. Esta resina (resina EPOFER E432 y endurecedor EX 401 de la compañía FEROCA), presenta una viscosidad lo suficientemente baja para permitir la impregnación eficaz de los poros de las muestras.

|   |  |                        |  |
|---|--|------------------------|--|
| <b>DESCRIPCIÓN DE PÁLINAS:</b> Microscopio de transmisión |  | MUESTRA:<br>LUGAR:     |  |
| LOCALIDAD:  |  |                        |  |
| MONUMENTO:  |  |                        |  |
| SITUACIÓN EN EL MONUMENTO:                                |  |                        |  |
| CONTINUIDAD:  |  | Esquema lámina delgada |  |
| Nº CAPAS Y DESCRIPCIÓN:                                   |  |                        |  |
| CONTACTO ENTRE CAPAS:                                     |  |                        |  |
| CONTACTO CON EL SUBSTRATO:                                |  |                        |  |
| TOPOGRAFÍA DE LAS CAPAS:                                  |  |                        |  |
| MORFOLOGÍA EXTERNA:                                       |  | Dibujos, esquemas:     |  |
| TEXTURA:  |  |                        |  |
| ESTRUCTURA INTERNA:                                       |  |                        |  |
| Medidas de espesor:                                       |  |                        |  |
| ESPESOR MEDIO:  |  |                        |  |
| ESPESOR MÁXIMO:   |  |                        |  |
| ESPESOR MÍNIMO:   |  |                        |  |
| ESTADO DE CONSERVACIÓN:                                   |  |                        |  |
| NOTAS:  |  |                        |  |
| CLASIFICACIÓN DEL SUBSTRATO:                              |  |                        |  |

Fig. 7. Estadillo de descripción de pálinas por medio del microscopio de luz transmitida.

Para poder impregnar las muestras con la resina, tiene que eliminarse previamente la humedad que contengan, por lo que se secan en una estufa durante 24 horas a 40° C. Posteriormente, se colocan en unos moldes de plástico donde se añade la resina. El proceso de introducción de la resina en las muestras se realiza en una campana de vacío. Antes de colocar los moldes en el interior de la campana, éstos se rellenan con resina hasta cubrir aproximadamente la mitad de las muestras. El vacío en el interior de la campana hace que las muestras se rellenen de la resina por succión capilar. Después, se rellenan los moldes completamente con resina y se vuelven a introducir en la cámara de vacío. Una vez que la resina ha solidificado, se puede trabajar con el conjunto resina-muestra como si de una roca normal se tratara.

El hecho de que interese estudiar tanto la estratigrafía de la pátina como el contacto entre ésta y el substrato pétreo hace que las muestras se deban colocar en los moldes de modo que queden lo más perpendicularmente posible a la superficie que posteriormente se cortará (Fig. 8.b); de este modo se obtiene una sección perpendicular a la superficie de la pátina pudiéndose observar el espesor de la pátina o de las diferentes capas que pueden formarla (Fig. 8.c). Debido a su tamaño, se pueden incluir varias muestras en una misma lámina delgada, cuidando que todas tengan la misma orientación, es decir, que todas las muestras tengan la superficie de la pátina hacia el mismo lado, disminuyendo de este modo los costes de elaboración. Las muestras se rotulan y orientan en el exterior del molde. Para evitar confusiones en la identificación posterior, una vez que la resina está seca y se ha cortado, se procede al escaneado de la superficie cortada.

El desbastado de la muestra debe ser manual y no mecánico, mediante el pulido con la utilización progresiva de diferentes tamaños de grano de carborundo, ya que la diferencia de dureza de los materiales de la pátina y de los del substrato pueden provocar que se pierdan ciertas zonas por el pulido mientras que otras no se han rebajado lo suficiente. El proceso manual evita en gran medida este problema al poder ejercer un control más exhaustivo durante el proceso de desbaste. Con el fin de distinguir calcita de dolomita se utilizó la tinción rojo de alizarina, constituida por rojo de alizarina y ferricianuro potásico disueltos en ácido clorhídrico al 2% (Evamy, 1963).

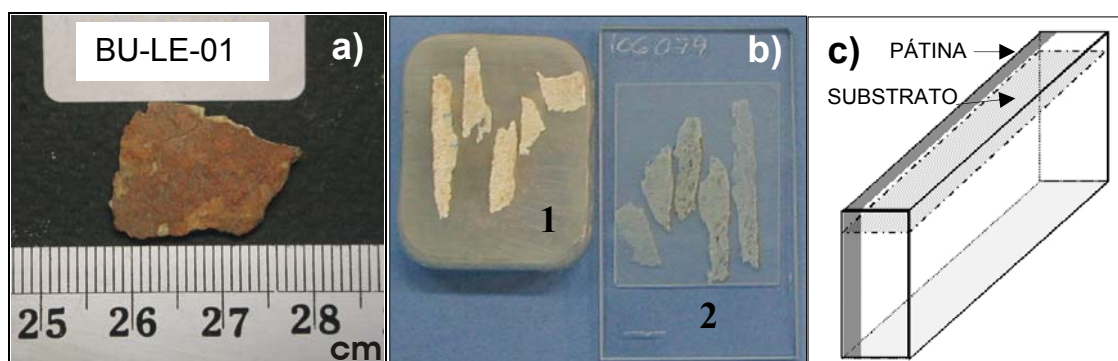


Fig. 8 a) Muestra perteneciente al Monasterio de San Blas en Lerma (Burgos); b) imagen escaneada de las muestras embutidas en resina (1) y lámina delgada realizada a partir del conjunto resina-muestra (2); c) esquema en el que se muestra la relación espacial de pátina y substrato en la preparación de láminas delgadas.

#### 4.1.4 Microscopía de fluorescencia

Se utilizó el equipo *Olympus BX51* con la cámara digital *Olympus DP12* acoplada y una lámpara de mercurio *Olympus U-RFL-T*. El estudio con el microscopio de fluorescencia se realizó para observar la porosidad y el sistema de fracturas y microfisuras, que a su vez puede indicar el estado de conservación de la muestra.

El principio de la *fluorescencia* o *luminiscencia* se basa en la propiedad que tienen determinadas sustancias de emitir luz fluorescente cuando son excitadas con una iluminación determinada. Para observar las láminas delgadas con este microscopio se debe usar una sustancia fluorescente, en este caso fluoresceína. Se debe mezclar el polvo de fluoresceína con alcohol, a una temperatura relativamente elevada, y posteriormente, mezclarse con la resina epoxy que se utiliza para impregnar las muestras (figura 9). La presencia de esta sustancia en los poros y fisuras hace que sea posible una mejor observación de estos. Su composición ( $C_{20}H_{14}O_5$ ) hace que no produzca ninguna interferencia con posibles análisis posteriores.

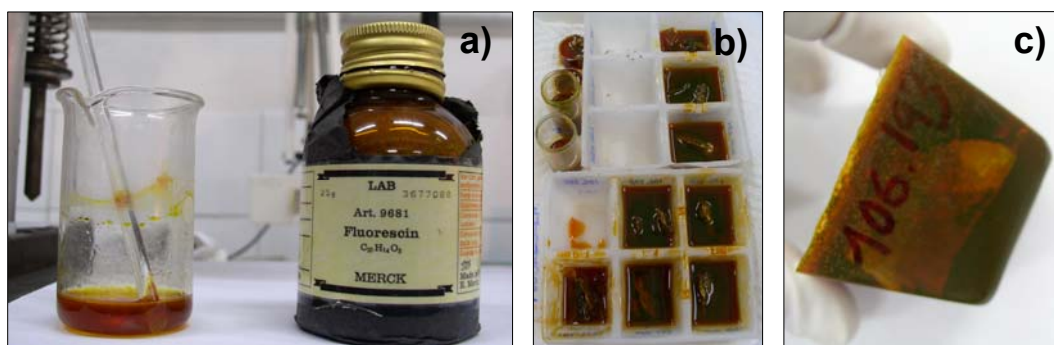


Fig. 9 a) Preparación de fluoresceína; b) moldes usados para introducir la resina; c) Resina endurecida preparada con fluoresceína.

#### 4.1.5 Microscopía electrónica de barrido

Con la microscopía electrónica de barrido se obtiene información acerca de la textura y estructura de la pátina, así como información de la composición química elemental a través de análisis realizados por la espectrometría de energía dispersiva de rayos-X (EDS). Los equipos utilizados fueron:

-Equipo JEOL JSM 6400, que incorpora un microanalizador espectrométrico por energía dispersiva de rayos X, “X-Ray Dispersive Energy Spectrometer” (EDS), Oxford-INCA (Fig. 10) del Centro de Microscopía electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid. Condiciones del equipo: voltaje de aceleración de 0.2 a 40 kV (voltaje de aceleración de trabajo: 20 kV), corriente del haz “beam current”  $6 \times 10^{-10}$  A, presión de vacío:  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa y resolución de 3.5 nm a una distancia de trabajo de 8 mm y un voltaje de trabajo de 25 kV.

-Equipo HITACHI S-3000N con un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDS) de la Universidad de Alicante. Microscopio de presión variable y bajo vacío (presión variable de 1-270 Pa). Este microscopio permite el estudio de las muestras sin ser recubiertas por un material conductor. El voltaje de aceleración varía de 0.3 a 30kV y la resolución es de 3.5nm a 25kV en alto vacío y de 5.5nm a 25kV a presión variable.

-El equipo ZEISS DSM 960 con un detector semiconductor BSE de cuatro diodos y un sistema microanalítico Link ISIS para EDS del Museo Nacional de Ciencias Naturales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Las condiciones de trabajo fueron: voltaje de aceleración de 15-kV, distancia de trabajo de entre 6- o 25-mm. Este equipo se empleó para la identificación de restos biológicos siguiendo la metodología de **Wierzbos y Ascaso (1994)**, así previamente a la observación con el microscopio se fijaron los fragmentos de muestra con un 3,25 % de glutaraldehído, un 1 % de  $\text{OsO}_4$  y seguidamente se deshidrataron con etanol y se embutieron en resina LR-white.

Para las observaciones se utilizaron dos tipos de muestras: muestras irregulares que fueron analizadas utilizando el modo de electrones secundarios, “secondary electrons mode” (SE), y láminas delgadas que se analizaron utilizando tanto el modo de electrones secundarios como el modo de electrones retrodispersados, “backscattering electrons mode” (BSE).



Fig. 10 ‘Scanning Electron Microscope’ (SEM), JEOL JSM 6400.

Las muestras irregulares fueron colocadas de dos formas distintas, de manera que se pudiera observar tanto la superficie exterior de la pátina como una sección perpendicular a esta con el fin de observar el contacto entre pátina y sustrato.

Para las observaciones mediante SEM las muestras han de ser conductoras; para ello se pueden metalizar con oro o evaporar con grafito (el equipo HITACHI S-3000N no requiere que las muestras sean recubiertas por un material conductor dadas sus características de trabajo). En este estudio se evaporaron con grafito, mediante un evaporador de grafito *BalzersMed010*. Se decidió utilizar grafito porque uno de los elementos que puede ser determinado al analizar las pátinas con energía dispersiva de rayos X es el fósforo. Este análisis se realiza a partir de las líneas de emisión de los distintos elementos atómicos. La línea de emisión  $M\alpha$  (2.12 keV) del oro podría causar interferencias con la línea de emisión  $K\alpha$  (2.013 keV) del fósforo (**Vazquez-Calvo et al., 2007a**).

#### 4.1.6 Microsonda electrónica

La microsonda electrónica es una técnica de análisis elemental muy precisa que se utilizó con el fin de obtener mapas de distribución de elementos químicos y perfiles de los mismos. El análisis químico se basa en los mismos principios que el microanalizador por energía dispersiva de rayos X del microscopio electrónico de barrido, con la diferencia de que se mejora la información semicuantitativa al tener en cuenta unos determinados patrones (**Jarosewich et al, 1980**).

El equipo utilizado fue una microsonda electrónica, *JEOL SUPERPROBE-JEOL JXA 8900M WD/ED, Combined Microanalyzer* del ICTS Centro Nacional de Microscopía, y los patrones fueron procurados por el Instituto Smithsonian.

Para el estudio mediante microsonda electrónica se necesita preparar láminas delgadas del mismo modo que se hace para su observación mediante el microscopio de barrido, es decir éstas han de estar con un grado de pulido óptimo y vaporizadas con una fina capa de grafito para que sean conductoras.

#### 4.1.7 Difracción de Rayos X

El estudio mineralógico se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). Para ello se utilizaron dos equipos diferentes. El equipo *PHILIPS PW-1752*, con tubo con ánodo de Cu,  $^{\circ}2\theta$ , y software de difracción PC-ADP del Instituto de Geociencias (CSIC) y el equipo *X'Pert-MPD* también con tubo de ánodo de Cu,  $^{\circ}2\theta$  y software de difracción Phillips del CAI de Difracción de Rayos X de la UCM. Los análisis se realizaron por el método de polvo policristalino o de Debye-Scherrer.

El primer equipo se utilizó para el análisis del sustrato, ya que de éste se pudo obtener la cantidad de muestra suficiente para rellenar el portamuestras. Sin embargo, el escaso espesor de la pátina y el tamaño de las muestras recogidas impedían obtener la cantidad de polvo suficiente para el uso de este portamuestras. Una posible solución sería mezclar el polvo con alcohol para así rellenar el portamuestras, pero esto implicaría una posible modificación de los componentes orgánicos que pudiera contener el polvo, y que posteriormente, tras recuperar el polvo utilizado para el análisis, pudieran volver a ser estudiados por otras técnicas. Por esta razón se utilizó el segundo equipo que consta de un portamuestras (PW1813/32) que permite analizar menor cantidad de muestra ya que presenta una oblea de silicio monocristal (PW1817/32). En esta oblea, el silicio está orientado con el eje c perpendicular a la superficie lo que impide que sea detectado por los rayos X, no siendo necesario cubrir totalmente la superficie del portamuestras.

La identificación de las sustancias cristalinas mediante su diagrama de polvo se realizó con la ayuda de las fichas proporcionadas por la American Society for Testing Materials (**ASTM 1974; ASTM 1980**).

La obtención del polvo para el análisis se realizó raspando cuidadosamente la superficie de la pátina, evitando así contaminarla con polvo del sustrato. Esta operación requiere mucha precisión por lo que se utilizó un micromotor modelo CTS ART 6000 (Fig.11) con intensidad variable. Este micromotor, con la ayuda de una serie de fresas permite obtener un fino polvo de tamaño de grano menor de 0.063 mm que es posible analizar mediante DRX.



Fig. 11. Micromotor modelo CTS ART 6000.

#### 4.1.8 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier

Esta técnica permite una información rápida tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la vibración infrarroja (**Fleming y Willians, 1974**). Aunque se encuentran entre el espectro de la luz visible y de las microondas, desde el punto de vista práctico, la región del infrarrojo medio ( $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) es la más utilizada.

Se utilizaron dos equipos un espectrómetro *ATI MATTSON Genesis* ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del CSIC y un equipo Thermo Nicolet 6700 con detector DTGS ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) con un microscopio FTIR (Thermo Nicolet Continuum) con detector MCT ( $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) del Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (CNR). En ambos equipos los espectros se obtuvieron analizando la mezcla resultante de la dispersión de 1 mg de polvo de la muestra en 300 mg de KBr. La mezcla fue homogeneizada en un mortero de ágata, y prensada, obteniendo de este modo una pastilla, que fue registrada por el espectrómetro. Con el segundo equipo fue posible analizar mínimas cantidades de muestra gracias al accesorio de la celda de compresión de diamante. Esta técnica se utilizó principalmente como complemento de la difracción de rayos X para la caracterización mineralógica de algunas muestras. En cuanto al análisis de distintos de componentes orgánicos como las proteínas se observó que no era posible ya que la región donde éstas aparecen es la misma que donde se encuentran las bandas características de los oxalatos de calcio (**Vazquez-Calvo, 2005**).

#### 4.1.9 Cromatografía iónica

##### *4.1.9.a Características generales de la técnica*

La cromatografía iónica es un método utilizado para la separación y determinación de iones. De hecho es un modo de separación líquida cromatográfica que se desarrolló como un método de separación los iones fuertes de ácidos y bases como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  (**Dong, 2006**). Se basa en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una móvil y otra fija. En la cromatografía iónica la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene la parte fija. En la

cromatografía líquida ‘clásica’ se utiliza normalmente una columna de vidrio y se hace fluir la parte móvil desde la parte superior de la columna por efecto de la gravedad. Para aumentar la eficiencia de las separaciones se fue disminuyendo el tamaño de las partículas de la fase fija lo que provocó que se necesitaran altas presiones para que fluyera la parte móvil. Por esto se emplea la cromatografía líquida de alta presión (HPLC) que requiere de un equipamiento especial que permite trabajar a altas presiones. En un equipo de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) se utilizan columnas rellenas con resinas de intercambio iónico para separar y determinar iones. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas en los que la posición de los máximos indica el ión presente, y su área la cantidad de dicho ión.

El equipo utilizado fue el equipo HPLC Metrohm Modelo 761 Compact IC (Fig. 12), con supresión química N/S 1761002017199, y software de control IC Net 2.3. El contenido aniónico (cloruros, fluoruros, fosfatos, oxalatos, sulfatos, nitratos, nitritos) fue medido utilizando la columna ‘Columna Aniones Metrosep A Supp 5 – 150, N/S 7209533’, con un flujo de inyección de 20 µl, y el contenido catiónico (sodio, potasio, calcio, magnesio), fue medido utilizando la columna ‘Columna Cationes Metrosep C 2 150, N/S 1116.0029’ con un flujo de inyección de 20 µl.



Fig. 12. Equipo de cromatografía iónica equipo Metrohm Modelo 761 Compact IC.



#### *4.1.9.b Estudio llevado a cabo para su utilización en el análisis de pátinas históricas.*

El oxalato de calcio presenta un bajo producto de solubilidad  $K_{ps} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 4 \cdot 10^{-9}$  (**Braissant et al., 2002**) lo que constituye un problema para ser analizado por cromatografía iónica. Varios autores (**Quaresima y Di Giuseppe, 1996; Colombo et al., 1996**), plantean la necesidad en el estudio de pátinas, de la cuantificación del ión oxalato, para lo que desarrollan distintos métodos. Sin embargo, ninguno de ellos compara los resultados de estos métodos utilizando una muestra real en la que el oxalato cálcico se encuentre en presencia de otro tipo de sustancias que puedan modificar su comportamiento químico en las disoluciones. Por otro lado, el hecho de que el oxalato de calcio sea una sustancia bastante común hace que su cuantificación sea necesaria en otros campos como el de la salud (**McCalister, 2000**) o incluso en el análisis de lodos radioactivos (**Coleman, 2002**).

Para proceder a analizar las muestras con el método más eficaz, se realizó un estudio comparativo de los distintos métodos desarrollados por estos investigadores (**Quaresima y Di Giuseppe, 1996; Colombo et al., 1996; McCalister et al., 2000; Coleman, 2002**), para poner en disolución el oxalato cálcico, y ver cuál de todos ellos era el más efectivo. Igualmente se tuvo en cuenta el trabajo desarrollado por **Pastore et al. (1991)**. En él se establece una comparativa entre muestras de oxalato cálcico preparadas en el laboratorio, pero no se consideran las demás sustancias que coexisten con este tipo de compuesto en muestras reales de campo.

Para realizar este estudio comparativo, se realizó un muestreo de la pátina de un sillar de la entrada al Cuarto Nuevo del Monasterio de Santa María de La Vid (Burgos). Las muestras en polvo de la pátina se obtuvieron con el micromotor modelo CTS ART 6000 que permitió extraer selectivamente esta película superficial sin afectar al substrato calcáreo infrayacente. Debido al escaso espesor que presentan las pátinas, menor a 1 mm en la mayoría de los casos, solo se obtuvieron 5 gramos de muestra, lo que limitó el número de análisis posteriores, así como las proporciones usadas en cada análisis. Previamente al estudio, se comprobó la existencia de los oxalatos en las muestras mediante difracción de rayos X.

Se prepararon un total de ocho disoluciones, dos con agua destilada (disoluciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>) basándose en la metodología seguida por **Colombo et al. (1996)** para saber la proporción del ión oxalato que no procedía del oxalato cálcico sino de otros oxalatos

con un producto de solubilidad mayor como los oxalatos alcalinos o el oxalato de amonio (**De Gruyter, 1994**). De estas dos disoluciones, una se dejó a temperatura ambiente y la otra se calentó, con el fin de comprobar las diferencias existentes en el porcentaje de recuperación. Basándose en los trabajos de **Coleman (2002)**, se realizaron otras tres disoluciones empleando una proporción de ácido relativamente baja (disoluciones B, C y D). En función de sus resultados se desestimó la disolución con  $\text{HNO}_3$  y se modificó el método de la disolución con  $\text{HCl}$ , aumentando su cantidad y tiempo de agitación (E). Todas estas disoluciones se prepararon en ausencia de calor, excepto como ya se ha mencionado, la de agua destilada.

A continuación se realizaron una serie de disoluciones con digestión de las muestras con  $\text{HCl}$  (F) y con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (G). La primera se desarrolló en base al trabajo de **McCalister et al. (2000)** y la última en base al trabajo de **Pastore et al. (1991)**.

#### **Preparación de disoluciones:**

**A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>:**

**A1-** Se disolvieron 0,1 g de polvo en 100 ml de agua destilada. Para ello se agitó durante cuatro horas. Concentración inicial: [1 g/l].

**A2-** Se disolvieron 0,1 g de polvo en 100 ml de agua destilada. Para ello se agitó durante cuatro horas. Posteriormente se calentó a 85° C durante 1 hora. Concentración inicial: [1 g/l].

**B.** Se disolvieron 0,2 g de polvo en 20 ml de agua destilada agitándolos durante tres minutos, posteriormente se le añadieron 0,8 ml de  $\text{HCl}$  1M y se agitó otros tres minutos. Se enrasó en un matraz a 50 ml. Concentración inicial: [4 g/l].

**C.** Se disolvieron 0,2 g de polvo en 20 ml de agua destilada agitándolos durante tres minutos, posteriormente se le añadieron 0,8 ml de  $\text{HNO}_3$  1M y se agitó otros tres minutos. Se enrasó en un matraz a 50 ml. Concentración inicial: [4 g/l]

**D.** Se disolvieron 0,2 g de polvo en 0.4 ml de  $\text{HCl}$  1M agitándolos durante tres minutos, posteriormente se le añadieron 0,4 ml de  $\text{HNO}_3$  1M y se agitó otros tres minutos. Se enrasó en un matraz de 50 ml. Concentración inicial: [4 g/l]

**E.** Se disolvieron 0,1 g de polvo en 5 ml de  $\text{HCl}$  1M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [4 g/l]

F. Se disolvieron 0,1 g de polvo en 5 ml de HCl 1M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [20 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

G. Se disolvieron 0,1 g de polvo en 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 90° C durante 5 min. Concentración inicial: [20 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

### Resultados:

Debido a que las concentraciones iniciales de las disoluciones preparadas eran distintas entre sí, los datos obtenidos en cada análisis se recalcularon a la concentración de 1 g/l con el fin de poder compararlos. En la tabla 18 se detallan en mg/l las concentraciones obtenidas para cada método, tanto del ión oxalato como de los fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos y sulfatos y en la tabla 19 se detallan en mg/l las concentraciones obtenidas para cada método de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio.

Tabla 18. Concentraciones de fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos, sulfatos y oxalatos obtenidas mediante cromatografía iónica para las disoluciones: A, B, C, D, E y F.

| Disolución (1g/l) | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| A1                | 0,05             | 0,04            | 0,09            | 0,04            | 0,04            | 0,04            | 0,04            |
| A2                | 0,02             | 0,03            | —               | 0,02            | 0,01            | 0,26            | 0,03            |
| B                 | 0,10             | 86,65           | 0,89            | 0,55            | 51,05           | 20,89           | 0,70            |
| C                 | 0,03             | 2,09            | 0,17            | 152,83          | 43,79           | 19,52           | 0,34            |
| D                 | 0,45             | 57,76           | 0,53            | 78,49           | 43,77           | 28,70           | 0,37            |
| E                 | 0,23             | 1628,38*        | 6,99            | 2,88            | 212,50          | 33,28           | 37,54           |
| F                 | 0,48             | 1057,77*        | —               | 1,30            | 217,49          | 46,02           | 39,73           |
| G                 | 1,21             | 5,39            | 0,03            | 1,17            | 235,65          | 2311,79*        | 42,97           |

\*Las concentraciones en estos aniones son más elevadas debido a la técnica empleada.

Tabla 19. Concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio obtenidas mediante cromatografía iónica para las disoluciones: A, B, C, D, E y F.

| Disolución (1g/l) | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|-------------------|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| A1                | 18,88        | 1,87           | 12,51         | 1,24            |
| A2                | 17,59        | 1,62           | 15,93         | 1,16            |
| B                 | 2,95         | 0,15           | 62,06         | 0,42            |
| C                 | 2,15         | 0,79           | 59,74         | 0,41            |
| D                 | 6,11         | 1,21           | 53,95         | 0,83            |
| E                 | 1,90         | —              | 225,14        | —               |
| F                 | 2,88         | 1,57           | 215,54        | —               |
| G                 | 2,01         | —              | 13,99         | 1,65            |

De los resultados obtenidos se estableció que las disoluciones con agua destilada (A) son las menos adecuadas para el análisis de oxalatos cálcicos. Este resultado era esperado por su baja solubilidad. Entre las disoluciones con ácidos se observó que las menos efectivas son las que se realizaron con  $\text{HNO}_3$  (C) y  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (D). Las disoluciones con  $\text{HCl}$  obtuvieron un buen resultado en cuanto a la recuperación de oxalatos y de fosfatos (Fig. 13). Se ha de destacar la alta recuperación de fosfatos que se produce, y que también es un compuesto químico común en la pátina. El resultado de la disolución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (G) es bastante bueno en comparación con los otros métodos, aunque la peligrosidad de trabajar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  desaconseja su utilización.

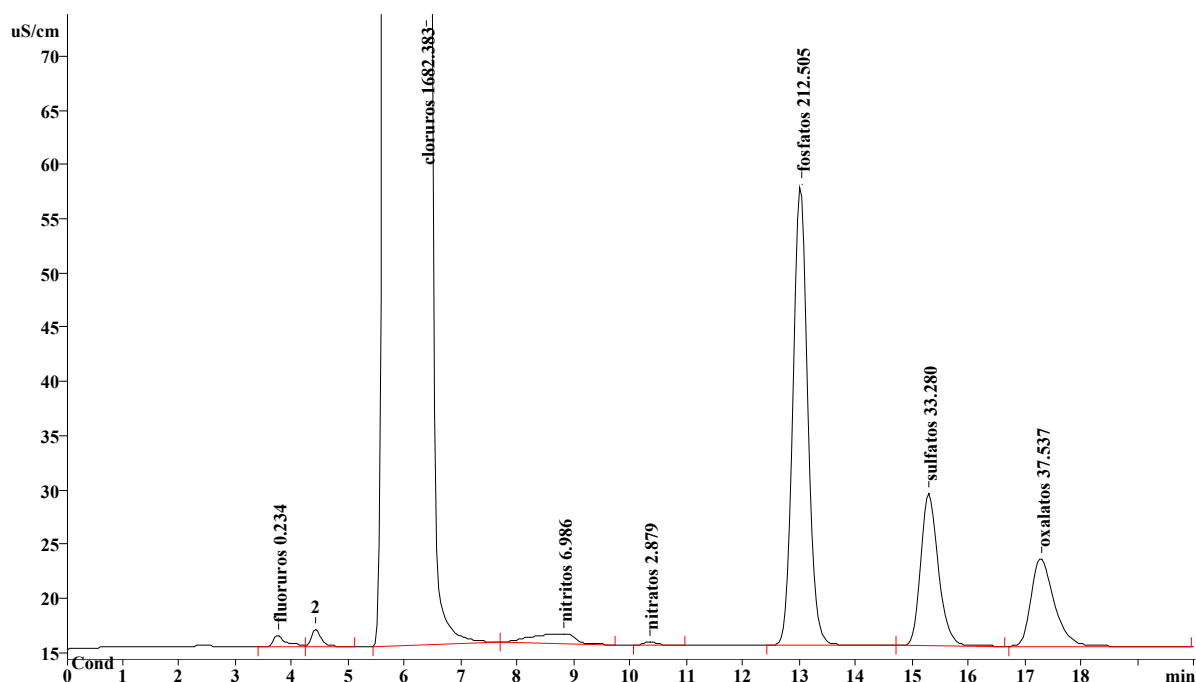


Fig. 13. Análisis mediante cromatografía iónica de la disolución E. Las concentraciones están referidas a una concentración de 1 g/l.

Se seleccionaron como posibles métodos a utilizar el E y F en los que se emplea  $\text{HCl}$ . El siguiente paso a desarrollar fue la elaboración del ensayo utilizando distintas cantidades de muestra con el fin de optimizar la cantidad de muestra necesaria. Esto se realizó variando también las distintas proporciones de  $\text{HCl}$  con objeto de encontrar la concentración mínima necesaria de  $\text{HCl}$ .

### **Preparación de disoluciones:**

**E1a.** Se disolvieron 0,05 g de polvo en 5 ml de HCl 1M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [2 g/l].

**E1b.** Se disolvieron 0,05 g de polvo en 5 ml de HCl 2M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [2 g/l].

**E2a.** Se disolvieron 0,025 g de polvo en 5 ml de HCl 1M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [1 g/l].

**E2b.** Se disolvieron 0,025 g de polvo en 5 ml de HCl 2M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [1 g/l].

**E3a.** Se disolvieron 0,012 g de polvo en 5 ml de HCl 1M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [0,5 g/l].

**E3b.** Se disolvieron 0,012 g de polvo en 5 ml de HCl 2M agitándolo durante 4 horas. Se enrasó en un matraz de 25 ml. Concentración inicial: [0,5 g/l].

**F1a.** Se disolvieron 0,05 g de polvo en 5 ml de HCl 1M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [10 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

**F1b.** Se disolvieron 0,05 g de polvo en 5 ml de HCl 2M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [10 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

**F2a.** Se disolvieron 0,025 g de polvo en 5 ml de HCl 1M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [5 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

**F2b.** Se disolvieron 0,025 g de polvo en 5 ml de HCl 2M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [5 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

**F3a.** Se disolvieron 0,012 g de polvo en 5 ml de HCl 1M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [2,5 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

**F3b.** Se disolvieron 0,012 g de polvo en 5 ml de HCl 2M. Se metió en una bomba de digestión PTFE y se calentó en una estufa a 80° C durante 16 h. Concentración inicial: [2,5 g/l]. Hubo de diluirse al 5%.

## Resultados:

Al igual que en las disoluciones A, B, C, D, E, y F las concentraciones iniciales de las disoluciones preparadas eran distintas entre sí, por lo que los datos obtenidos en cada análisis se recalcularon a la concentración de 1 g/l con el fin de poder comparar los resultados. En la tabla 20 se detallan, en mg/l, las concentraciones obtenidas para cada método, tanto del ión oxalato como de los fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos y sulfatos. En la tabla 21 se detallan, en mg/l, las concentraciones obtenidas para cada método de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio.

Tabla 20. Concentraciones de fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos, sulfatos y oxalatos obtenidas mediante cromatografía iónica para las disoluciones: E, E1a, E1b, E2a, E2b, E3a, E3b y F, F1a, F1b, F2a, F2b, F3a y F3b.

| Disolución | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E          | 0,23             | 1628,38         | 6,99            | 2,88            | 212,50          | 33,28           | 37,54           |
| E1a        | 34,62            | 126,96          | 0,00            | 51,72           | 222,14          | 42,39           | 43,60           |
| E1b        | 34,91            | 187,65          | 0,00            | 51,84           | 48,21           | 66,14           | 54,78           |
| E2a        | 69,02            | 305,64          | 0,00            | 103,38          | 235,54          | 48,27           | 48,77           |
| E2b        | 67,77            | 360,45          | 0,00            | 103,39          | 215,36          | 45,85           | 44,74           |
| E3a        | 135,21           | 600,66          | 0,00            | 0,00            | <b>322,93</b>   | 72,50           | <b>60,38</b>    |
| E3b        | 139,55           | 759,19          | 0,00            | 207,36          | 288,05          | 104,51          | 55,40           |
| F          | 0,40             | 1051,88         | 0,00            | 1,79            | 216,18          | 41,89           | 38,52           |
| F1a        | 27,51            | 110,26          | 0,00            | 41,34           | 159,54          | 35,01           | 34,88           |
| F1b        | 28,04            | 165,32          | 0,00            | 0,00            | 152,22          | 40,30           | 31,93           |
| F2a        | 54,92            | 227,91          | 0,00            | 82,67           | 195,84          | 56,41           | 40,23           |
| F2b        | 54,17            | 216,76          | 0,00            | 82,64           | 131,79          | 40,49           | 26,19           |
| F3a        | 106,76           | 403,44          | 0,00            | 165,23          | 231,12          | 68,15           | 42,79           |
| F3b        | 0,00             | 244,59          | 80,96           | 0,00            | 102,53          | 37,49           | 17,62           |

Resultaron ser mucho más eficaces las disoluciones realizadas con ácido clorhídrico sin emplear bombas PTFE para la recuperación de oxalatos y en general también para la recuperación de fosfatos, por lo que se desestimó el uso de la digestión. La disolución E3a fue la que proporcionó una mayor recuperación de fosfatos y de oxalatos utilizando una mínima cantidad de muestra (0,012g). Por este motivo fue seleccionada como método para la realización del análisis del resto de las muestras procedentes de los distintos monumentos. Se puede objetar que no es la disolución que ha recuperado mayor proporción de calcio pero es la segunda en recuperación de este ión (tabla 21), sin el empleo de la digestión. Además requiere una cantidad de muestra mucho menor, por lo que posibilita que se analicen más muestras, de las que, de otro modo, no hubiera sido posible realizar el análisis.

Tabla 21. Concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio obtenidas mediante cromatografía iónica para las distintas disoluciones (E, E1a, E1b, E2a, E2b, E3a, E3b y F, F1a, F1b, F2a, F2b, F3a, F3b).

| Disolución | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|------------|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| E          | 1,90         | 0              | 225,14        | 0               |
| E1a        | 2,91         | 2,14           | 254,48        | 0,94            |
| E1b        | 0            | 40,64          | 71,85         | 0               |
| E2a        | 0            | 3,32           | 86,02         | 0               |
| E2b        | 0            | 17,91          | 82,09         | 0               |
| E3a        | 48,50        | 23,71          | 124,19        | 2,88            |
| E3b        | 0,45         | 12,65          | 55,98         | 0               |
| F          | 2,88         | 1,57           | 215,54        | 0               |
| F1a        | 0            | 0              | 71,71         | 0               |
| F1b        | 0            | 0              | 39,79         | 0               |
| F2a        | 0            | 0              | 7,03          | 0               |
| F2b        | 0            | 0              | 19,28         | 0               |
| F3a        | 0            | 0              | 46,55         | 0               |
| F3b        | 0            | 0              | 15,55         | 0               |

#### 4.1.10 La Espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF), portátil

##### 4.1.10.a Características generales de la técnica

La Espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF), portátil, es una técnica de espectrometría atómica no destructiva, ya que no requiere preparación de la muestra ni la modifica durante su análisis. El hecho de que el equipo sea portátil permite el análisis “in situ”, lo que es de suma importancia en este tipo de materiales, ya que proporciona un análisis de tipo elemental evitando la toma de muestras.

La técnica de fluorescencia de rayos X se basa en la emisión característica de radiación X (en un rango de 1 a 60 keV) debido a la excitación de los niveles de energía atómica de los electrones del átomo. Un espectro típico de una muestra irradiada muestra diferentes picos de distintas intensidades. Estos picos se nombran teniendo cuenta los niveles atómicos desde los que fueron originados K, L, M o N (**Lachance y Claisse, 1995**). A esta notación se le añade la notación  $\alpha$ ,  $\beta$  ó  $\gamma$ , que se usa para señalar desde que nivel de energía ha viajado el electrón excitado. Así  $K\alpha$  denota una transición

de un electrón desde el nivel L hasta el nivel K mientras que  $K\beta$  denota una transición desde el nivel M hasta el nivel K.

La Fluorescencia de Rayos X se puede usar de distintos modos. En este caso el análisis se realiza por energía dispersiva de fluorescencia de rayos X, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF).

La EDXRF utilizada en aire permite un análisis cualitativo de los elementos cuyo número atómico se encuentra entre  $Z=13$  y el final de la tabla periódica, teniendo en cuenta las líneas K, L y M.

El equipo, perteneciente al Centro Nacional de Aceleradores (CSIC-Universidad de Sevilla), está compuesto por un tubo generador de rayos X, *RX 38*, cuyo ánodo es de W, un detector semiconductor, *Silicon Drift Detector F.E.W.H. 140 eV*, un procesador multicanal o espectrómetro, *XRS 38 P/N 0211*, y un instrumento de control, en este caso un ordenador portátil (Fig. 14). El diámetro del haz que incide en el material es de 3 mm.

El espectrómetro necesita una calibración precisa de la energía, por lo que es necesario, no sólo que se ajuste la línea  $K\alpha$  del elemento utilizado para calibrar, sino también la línea  $K\beta$ , ya que se pueden producir solapamientos entre líneas de distintos elementos. Para realizar los experimentos se utilizaron los patrones de Fe, Au y Cu. Los espectros fueron interpretados con la ayuda del programa AXIL (Van Espen et al. 1986).

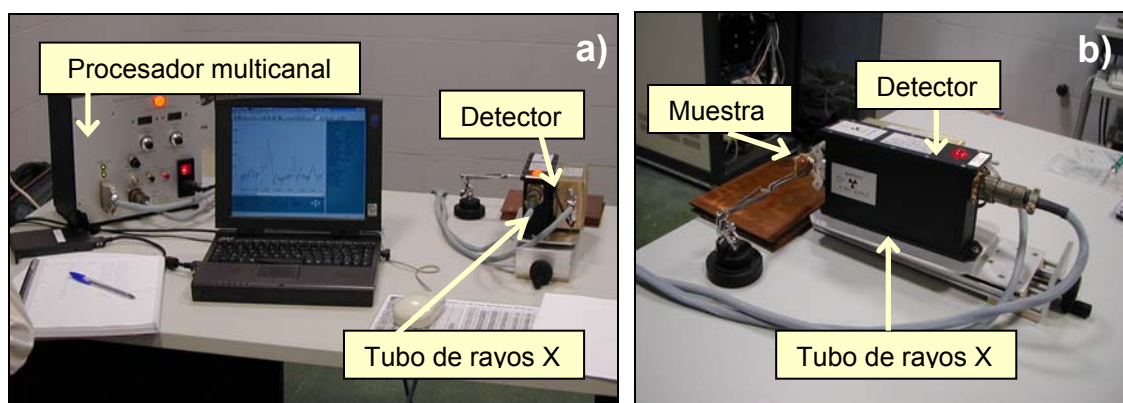


Fig. 14. a) Equipo de Fluorescencia de rayos X portátil; b) Detalle del equipo en el que se muestra la colocación de la muestra de forma perpendicular al tubo generador de rayos X. El punto rojo es un marcador láser que señala donde está siendo irradiada la muestra.



*4.1.10.b Estudio llevado a cabo para su utilización en el análisis de pátinas históricas.*

Esta técnica, que ha sido ya utilizada con éxito en el análisis tanto de pinturas (**Ferrero et al., 2001a**) como de pigmentos en escultura (**Ferrero et al., 2001b**), también se ha usado para la evaluación de partículas contaminantes en fachadas (**Thornbush y Viles, 2006**).

Con el propósito de conocer la metodología a seguir para utilizar esta técnica en el estudio de pátinas históricas, se realizó un análisis preliminar en el que se utilizaron las muestras del Palacio de Nuevo Baztán (Madrid)<sup>8</sup>, que ya habían sido estudiadas en anteriores trabajos (**Alvarez de Buergo et al., 2000; Alvarez de Buergo y Fort González, 2003**). La pátina que recubre sus fachadas está compuesta de calcita, minerales de la arcilla, yeso, cuarzo, feldespato, oxalatos de calcio y fosfatos de calcio y es por lo tanto rica en Ca, Si, Al, P, Mg, K, Fe y Cl.

Se realizó un análisis semicuantitativo (con la misma calibración y condiciones en el análisis de las muestras), para lo cual se calculó el área de cada pico que aparece en el espectro y se dividió por el del elemento mayoritario, el Ca, de este modo se pudo realizar un análisis comparativo entre los distintos elementos.

Con el propósito de establecer las condiciones más apropiadas para el análisis se llevaron a cabo una serie de pruebas (**Vazquez-Calvo et al., 2004**), obteniendo así dos condiciones (Fig. 15), complementarias entre sí, cuyas características son:

Condición A: Voltaje 25 Kv; Intensidad 55  $\mu$ A; Tiempo de adquisición 240 s.

Condición B: Voltaje 30 Kv; Intensidad 100  $\mu$ A; Tiempo de adquisición 400 s;  
filtro de Al de 1 mm de espesor.

El filtro de Al permite eliminar las líneas características del wolframio generadas por el ánodo del tubo de rayos X. En la figura 15 se muestran las diferencias entre ambas condiciones. Se ha utilizado una escala logarítmica ya que permitía comparar mejor ambos espectros.

Comparando ambas condiciones se advierte que la condición A ofrece una mayor resolución en los elementos como Si, Cl y K; pero la existencia de las líneas espectrales

---

<sup>8</sup> El Palacio de Nuevo Baztán, situa.do a 45 Km al Este de Madrid, es un edificio del siglo XVIII (1709-1713) que fue diseñado por Churriguera bajo el auspicio de Juan de Goyeneche.

del W hace que se enmascare la presencia de elementos que se detectan claramente con la condición B como son el Cu, el Zn, el Pb, el Sr y el Zr.

Teniendo en cuenta estas consideraciones (mayor resolución de la condición ‘A’) y considerando el hecho de que el Si y el K, tal y como se recoge en los antecedentes, son componentes importantes de este material se seleccionó la condición A para realizar las medidas. Aunque en esta ocasión se ha utilizado para analizar el resto de muestras a estudio la condición ‘A’ no hay que descartar el utilizar las dos condiciones sobre una misma muestra ya que ambas son complementarias. En este caso el hecho de haber realizado previamente pruebas con las condición ‘B’ permitió conocer que existían elementos en las muestras como Cu, Zn, Sr o Pb, por lo que estos elementos fueron buscados específicamente al utilizar la condición ‘A’ aunque estuvieran enmascarados con las líneas de emisión del W.

El Fe, el Mn y el Ti se detectan bien en ambas condiciones; sin embargo, elementos como el Mg y el Al que han sido detectados con otras técnicas, no se distinguen claramente.

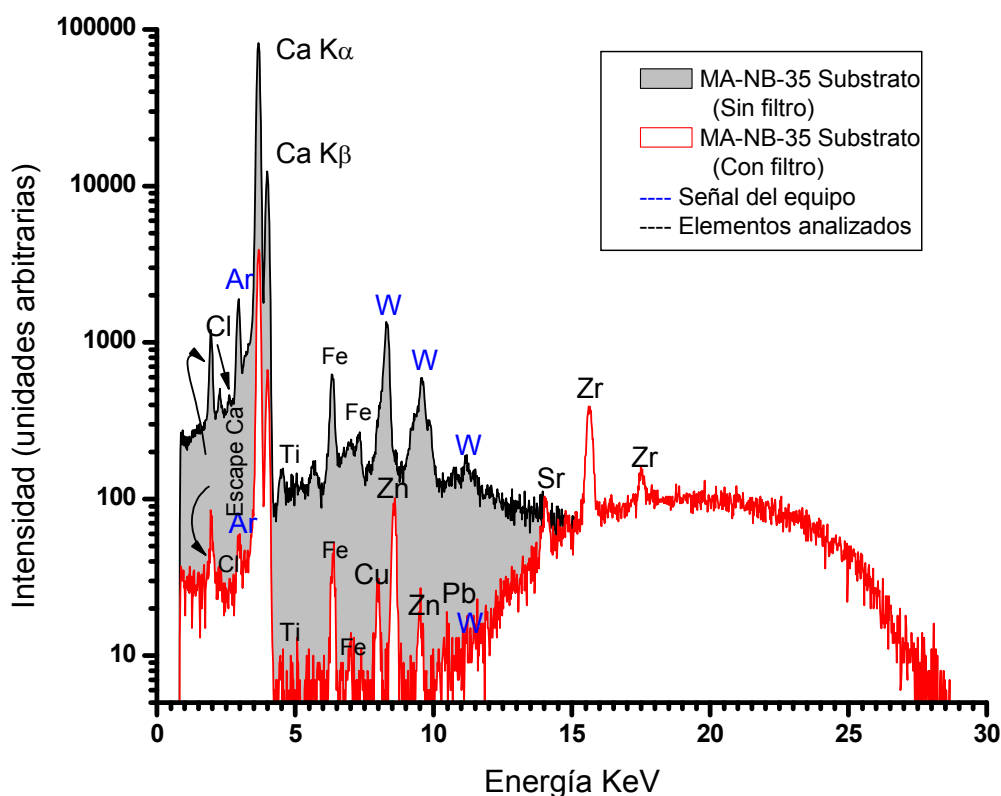


Fig. 15. Espectros de EDXRF portátil para las condiciones ‘A’ (gris) y ‘B’ (rojo).

Otro punto a destacar es el solape que se produce entre los picos de escape de las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$  del Ca, y las líneas  $K\alpha$  del P y del S. Estos picos de escape se producen porque el Ca se encuentra en muy elevadas proporciones en la pátina, y pueden influir a la hora de calcular el área de los picos. Por esta razón se calculó el área de emisión de los picos  $K\alpha$  teniendo en cuenta los picos de escape cuando fue necesario. En este tipo de muestras esto se ha de tener en cuenta porque parte de su composición suele ser calcita, oxalatos de calcio y fosfatos de calcio, todos ellos ricos en Ca. La emisión  $L\alpha$  se utilizó en el caso específico del Pb. En las tablas 22 y 23 se muestran los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo, realizado normalizando los datos con respecto al Ca ya que éste era el elemento mayoritario y más común en las muestras en las que se llevo a cabo este estudio preliminar. En ellos se ve como hay un incremento de la presencia de todos los elementos químicos con respecto a los existentes en el sustrato.

Tabla 22. Resultado del análisis semicuantitativo para la condición ‘A’.

| Resultados sin filtro de Aluminio |        |        |        |        |       |        |       |       |        |       |       |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Elementos \ Muestras              | Si/Ca  | P/Ca   | S/Ca   | Cl/Ca  | K/Ca  | Ti/Ca  | Mn/Ca | Fe/Ca | Ni/Ca  | Pb/Ca | Sr/Ca |
| MA-NB-35 Substrato                | 0,0003 | 0,0002 | 0,0006 | 0,0008 | 0,004 | 0,0008 | -     | 0,007 | -      | -     | -     |
| MA-NB-1                           | 0,002  | 0,006  | 0,003  | 0,0005 | 0,02  | 0,003  | 0,007 | 0,1   | 0,002  | 0,002 | 0,002 |
| MA-NB-11                          | 0,003  | 0,007  | 0,006  | 0,0007 | 0,03  | 0,005  | 0,004 | 0,1   | 0,001  | 0,001 | 0,004 |
| MA-NB-25                          | 0,004  | 0,006  | 0,004  | 0,002  | 0,03  | 0,006  | 0,008 | 0,2   | 0,0007 | 0,004 | 0,003 |
| MA-NB-31                          | 0,002  | 0,008  | 0,005  | 0,007  | 0,03  | 0,004  | 0,009 | 0,1   | 0,002  | 0,004 | 0,002 |
| MA-NB-35                          | 0,003  | 0,008  | 0,003  | 0,003  | 0,02  | 0,006  | 0,005 | 0,1   | -      | 0,002 | 0,002 |

Tabla 23. Resultado del análisis semicuantitativo para la condición ‘B’.

| Resultados con filtro de Aluminio |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Elementos \ Muestras              | K/Ca | Ti/Ca | Mn/Ca | Fe/Ca | Cu/Ca | Zn/Ca | Pb/Ca | Sr/Ca | Zr/Ca |
| MA-NB-35 Substrato                | -    | -     | -     | 0,01  | 0,007 | 0,03  | -     | 0,02  | 0,1   |
| MA-NB-1                           | 0,02 | 0,005 | 0,01  | 0,2   | 0,01  | 0,1   | 0,07  | 0,2   | 0,2   |
| MA-NB-11                          | 0,02 | 0,006 | 0,007 | 0,2   | 0,01  | 0,08  | 0,08  | 0,4   | 0,2   |
| MA-NB-25                          | 0,02 | 0,007 | 0,02  | 0,4   | 0,01  | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,3   |
| MA-NB-31                          | 0,02 | 0,004 | 0,01  | 0,3   | 0,01  | 0,1   | 0,2   | 0,2   | 0,3   |
| MA-NB-35                          | 0,02 | 0,009 | 0,009 | 0,3   | 0,01  | 0,1   | 0,1   | 0,2   | 0,2   |

#### 4.1.11. Espectroscopia de ruptura inducida por láser: “Laser Induced Breakdown Spectroscopy” (LIBS)

“Laser Induced Breakdown Spectroscopy” (LIBS), de acuerdo con **(Harmon et al., 2006)**, es una técnica espectroscópica de emisión atómica que tiene una alta capacidad para detectar, identificar y cuantificar la composición química de cualquier material. Esta técnica ha sido utilizada tanto en estudios ambientales (**p. ej. Cremers y Radziemski, 1983**) como en estudios del patrimonio cultural (**p. ej. Anglos et al. 1997, Maravelaki-Kalaitzaki et al., 2001**).

Esta técnica se caracteriza por ser aplicable in situ, por no necesitar preparación de la muestra, ser no destructiva y aportar información cualitativa y semicuantitativa.

**Harmon et al. (2006)** proporcionan un claro resumen sobre las características de la técnica, así indican que ésta consiste en el análisis de la emisión espectral que se produce cuando se genera un plasma inducido por un pulso de radiación láser focalizado en un pequeño punto de la muestra. La muestra se calienta y funde creando un plasma de alta temperatura y alta densidad electrónica en el cual el material se rompe, se vaporiza, se atomiza y se ioniza parcialmente. La emisión en forma de luz resultante se recoge y resolviéndola temporal y espacialmente se genera un espectro que contiene las líneas atómicas, iónicas y moleculares de emisión generadas por el plasma.

Aunque existen distintos tipos de equipos láser que se pueden emplear en esta técnica, el más común es el láser de Nd-YAG **(Harmon et al., 2006)**. Es un tipo de láser en estado sólido, cuyo medio activo es una barra de itrio y aluminio (YAG) dopada con Nd. La barra se bombea a lo largo de toda su longitud mediante lámparas de destello que producen un haz de láser cuya emisión fundamental es 1064 nm. Emplea una técnica conocida como conmutación de factor de calidad (Q-switched) que consiste en la obtención de pulsos de láser modulando las pérdidas de la cavidad del láser de forma sincronizada con el bombeo. Cuando el haz de este láser alcanza la muestra una cantidad mínima de esta se vaporiza y se disocia formando un plasma de alta temperatura, más de 1000 K. Durante la formación del plasma los electrones interactúan y se recombinan liberando energía en un rango espectral entre los 200 y los 980 nm.

La emisión de plasma está formada por dos componentes, una radiación continua (emisión bremsstrahlung) y posteriormente, después del enfriamiento hasta el punto donde se forman átomos neutros en estado excitado, unas líneas discretas de radiación

(emisión de recombinación) que son generadas por átomos, iones y fragmentos moleculares. Las especies excitadas emiten radiación a unas determinadas longitudes de onda que son características de los elementos químicos presentes en la muestra. La emisión continua y la emisión de recombinación decaen a diferentes velocidades por lo que ambos componentes del plasma pueden ser resueltos temporal y espacialmente. Recogiendo las líneas de emisión de ambos componentes es posible construir un espectro que contenga las líneas de emisión de los átomos que estaban presentes en el plasma. Debido a que los elementos emiten en el rango espectral 200-980 nm pueden ser identificados por su longitud de onda característica. La cuantificación de la abundancia de un elemento está determinada por la intensidad de la luz capturada a longitudes de ondas específicas. La intensidad durante la transición desde el estado excitado está gobernada por la siguiente relación:

$$I_{ij} = \frac{\Omega h c N g_i A_{ij}}{4 \pi \lambda_{ij} Z(T)} e^{\frac{-E_i}{kT}}$$

Donde  $I_{ij}$  es la intensidad de la línea elemental de emisión desde el estado de energía  $i$  hasta el estado de energía  $j$ ,  $\Omega$  es el ángulo con el que se recoge la emisión del plasma,  $h$  es la constante de Plank,  $c$  es la velocidad de la luz,  $N$  es el número de átomos libres del elemento de interés,  $g_i$  es el peso estadístico del estado cuántico  $i$ ,  $A_{ij}$  es la probabilidad de transición por emisiones espontáneas desde  $i$  hasta  $j$ ,  $\lambda_{ij}$  es la longitud de onda para la línea de emisión específica del elemento de interés,  $Z(T)$  es la partición en función del estado cuántico,  $T$  es la temperatura de la excitación electrónica en K, y  $E_i$  es la energía del nivel de energía electrónico.

El sistema analítico del LIBS se compone básicamente de un láser, un conjunto de lentes para focalizar la luz generada por el láser en la muestra, una fibra óptica para recoger la emisión generada, un aparato detector de la señal y un espectrógrafo, además de un sistema de control (computador) para procesar los datos (Fig. 16).

Se utilizó un láser de Nd:YAG Q-switched sólido -*Spectrom Laser Systems*- (Fig. 16 y 17), perteneciente al Institute of Electronic Structure and Laser (FORTH, Grecia), operando a una longitud de onda de 1064 nm, 15 ns y 2-5 mJ por pulso. La lente utilizada para focalizar el haz fue una lente planoconvexa con una distancia focal de 75

mm. La pluma de emisión se recogió por una fibra óptica y se analizaba mediante un espectrógrafo de imagen 0.32m (*TRIAX-320, Jobin Yvon/Spex*). Los espectros se recogieron por un detector multicanal intensificado, *Intensified Charged Couple Devised (ICCD)* (*DH520-18 F, Andor Technology*). Al detector se asociaba un controlador del pulso, (*DG535 Stanford Research Systems*), para poder discriminar la emisión atómica del fondo producido por la emisión continua (**Melessanaki et al. 2002**).

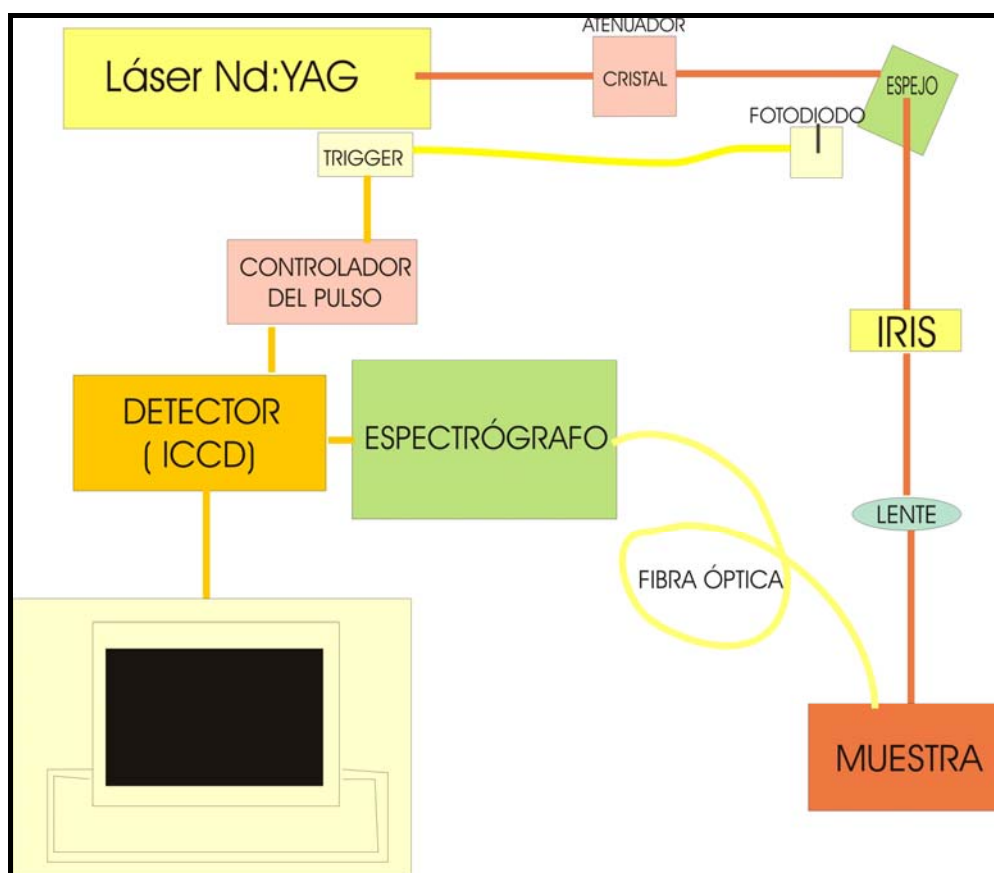


Fig. 16 Esquema del dispositivo e instrumental necesario en la técnica LIBS. La línea roja muestra el recorrido del haz de láser. Las líneas naranjas son las conexiones entre aparatos y las líneas amarillas irregulares se corresponden con la fibra óptica.

Con el objeto de controlar exactamente la energía del haz de láser se colocó un atenuador (Fig. 17 b). De este modo todas las medidas se realizaron con una energía de 3 mJ. El cráter producido por la formación del plasma fue de 120  $\mu\text{m}$  de diámetro por lo que esta técnica se puede considerar prácticamente no destructiva.

Las señales que se obtienen dependen del tipo de material, por ello hubo que determinar las mejores condiciones para el estudio de las pátinas. Dos de los parámetros a determinar son el tiempo que el espectrógrafo tarda en recoger la señal (retraso) y la duración de la medida (gate). En este caso se determinó que el mejor retraso eran 300 ns y el mejor “gate” 800 ns. Estos parámetros se controlan mediante la unidad de control del pulso que esta unida a un disparador (trigger), que a su vez esta conectado a un fotodiodo que detecta el haz justo en el momento en que es emitido. El control de estos parámetros hace que el espectrógrafo esta preparado para recoger la señal exactamente cuando se forma el plasma.

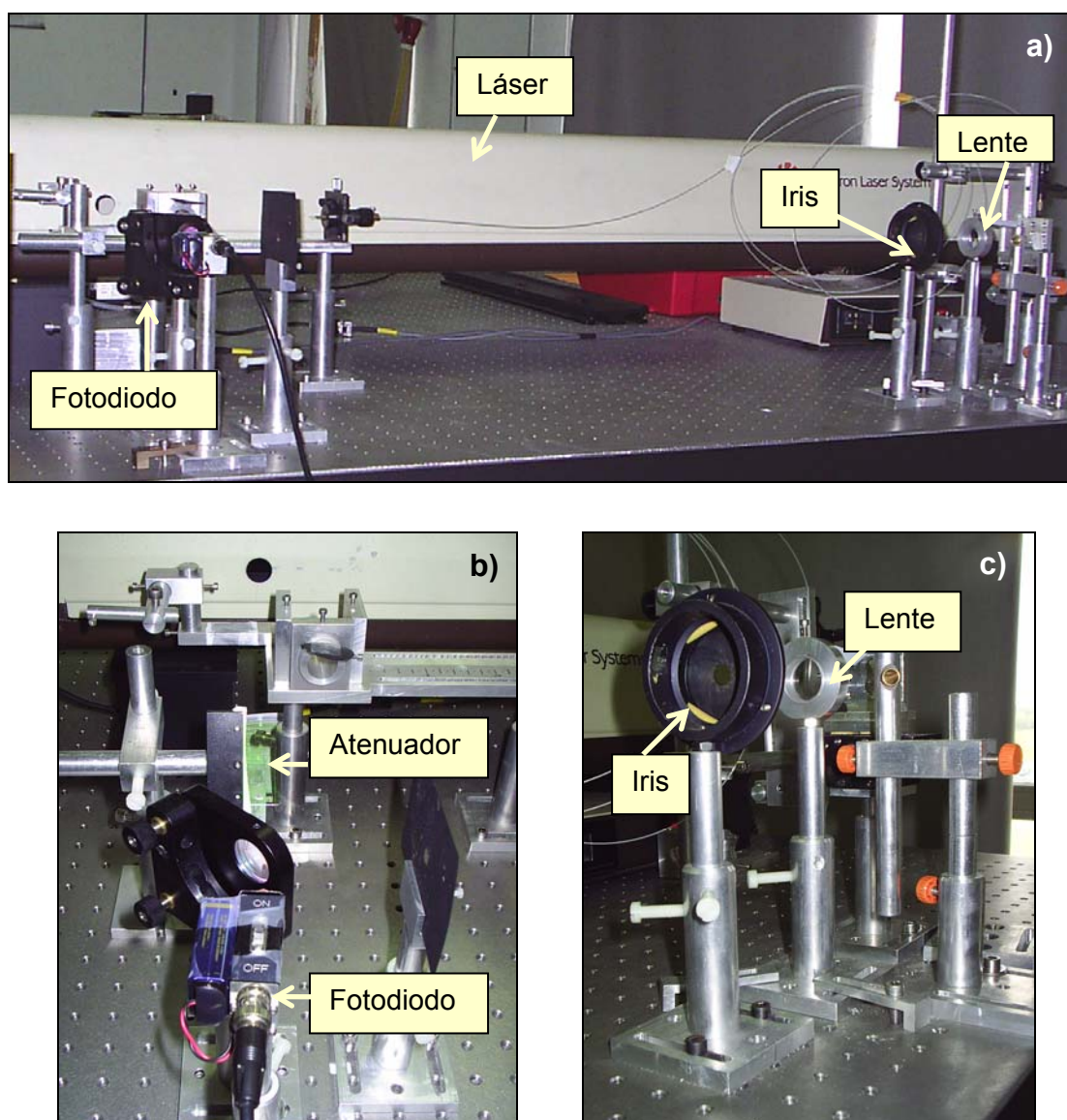


Fig. 17. a) Vista completa del dispositivo formado por el láser, atenuador, espejo, fotodiodo, iris y lente; b) detalle del atenuador y fotodiodo; c) detalle del iris y la lente planoconvexa.

Los espectros que se generan utilizando esta técnica no abarcan todo el rango de longitudes de onda (200-980 nm) sino rangos menores, por lo que es preciso seleccionar qué elementos queremos distinguir y cuál es el rango de longitudes de onda donde se van a distinguir mejor y en una mayor cantidad posible, pudiendo así optimizar las medidas.

En este punto juega un papel muy importante el prisma de difracción, en este caso “grating”, del espectrógrafo; así, a mayor “grating” el equipo presenta una mayor resolución, pero la ventana espectral es muy reducida, por ejemplo con un “grating” de 2400 gr/mm la ventana espectral es de 20 nm y para un “grating” de 600 gr/mm la ventana espectral es de 85 nm. Por este motivo el primer paso es establecer las condiciones óptimas de utilización del equipo para cada tipo de material. Para establecer estas condiciones se tiene en cuenta, además de las ya mencionadas anteriormente, el poder de adquisición del equipo o ganancia (gain) y la anchura de la rendija por la que entra la luz al espectrógrafo. La adquisición del equipo varía de 1 a 3 siendo 1 el nivel de adquisición más bajo.

Se establecieron pues dos condiciones: la primera condición permitió determinar la presencia de elementos químicos como Ca, Fe, Mn, Pb, Sr, Ba, Ti, Zn mientras que la segunda condición se utilizó para poder determinar la presencia de P. Este elemento que presenta cierta dificultad para ser detectado por otras técnicas puede ser detectado mediante la técnica LIBS siempre y cuando ésta se utilice a alta resolución, en este caso con un “grating” de 1400 gr/mm.

Condiciones:

Condición 1

Grating 600 gr/mm

-Ganancia 2

-Anchura de la rendija 20  $\mu\text{m}$

-Centro del espectro 430 nm

Condición 2

Grating 1400 gr/mm

- Ganancia 3

- Anchura de la rendija 30  $\mu\text{m}$

-Centro del espectro 250 nm

Una vez establecidas las condiciones de medida, se efectuaron análisis en cinco puntos distintos de cada muestra, realizando a su vez 5 pulsos de medidas en cada punto.





## 4.2 Resultados de la parte I

### 4.2.1 Pátinas de Aranda de Duero (Burgos)

#### 4.2.1.a Localización e historia. Contexto

La ciudad de Aranda de Duero (coordenadas UTM: 30T 442643, 4613515) se sitúa en el Sur de la provincia de Burgos (Castilla y León, España) junto al río Duero, y se emplaza entre los afluentes de éste, Bañuelos y Arandilla, que la limitan al Oeste y Este respectivamente.

Se trata de una villa de origen medieval que fue fundada en el año 861 por el rey asturiano Ordoño I. En el siglo XIII, obtuvo la condición de realenga de Sancho IV y Pedro I. Su desarrollo económico se produce en el siglo XV pasando a ser el siglo XVI uno de los más prósperos debido a la alta producción vinícola. Este hecho queda reflejado en los imponentes edificios que se construyen en la época. El crecimiento urbanístico (Fig. 18) se generó a partir de la Parroquia de San Juan y después en las nuevas ampliaciones que se centraron en torno a la iglesia de Santa María. En el siglo XVIII, durante la monarquía de los Borbones, Aranda de Duero se consolida como villa de realengo. En este siglo y en el siguiente, con la tradición agrícola y vinícola y, con la construcción del ferrocarril, adquirió un importante renombre a nivel nacional.

Actualmente es la capital de la Comarca Ribera del Duero y la tercera población en número de habitantes de la provincia de Burgos después de Burgos y Miranda de Ebro.



Fig. 18. Plano de Aranda de Duero en el año 1503. Archivo General de Simancas. MPD. 10,1.

En esta localidad se tomaron muestras de las dos iglesias principales, la iglesia de San Juan Bautista (Fig. 19 a), que, aunque gótica, conserva restos románicos como el fuerte de su torre y el muro absidal (**Abad Zapatero y Arranz Arranz, 1989**), y la iglesia de Santa María la Real (Fig. 19 b), gótica, pero de construcción posterior a la de San Juan. La iglesia de San Juan fue declarada Bien de Interés Cultural (BIC) con la categoría de monumento el 29 de Noviembre de 1982 (**BOE 29/11/1982**). De la iglesia de Santa María la Real se conoce su existencia documentada desde 1439 (**Abad Zapatero y Arranz Arranz, 1989**). Algunas fuentes atribuyen su construcción a Simón de Colonia, y es sabido que el proyecto se inició en el primer cuarto del siglo XV (**Abad Zapatero y Arranz Arranz, 1989**) por maestros pertenecientes a la diócesis de Osma. Su fachada retablo, que le da fama, se construyó entre los años 1506 y 1523. El proyecto inicial consistía en la construcción de una planta de cruz latina de tres naves pero a los pocos años de iniciada la obra se ven interrumpidos los trabajos y se produce un replanteamiento del edificio. Sufre diversos cambios hasta adquirir, en el año 1800, la forma que presenta en la actualidad. Fue declarada Monumento Histórico-Artístico el 3 de Junio de 1931 (**Gaceta de Madrid de 4 de Junio de 1931**).

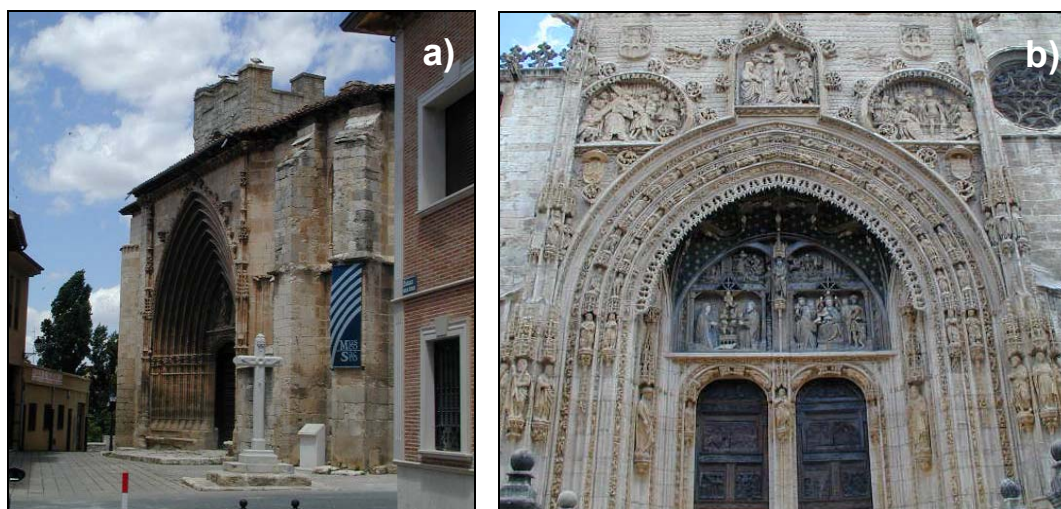


Fig. 19. a) Iglesia de San Juan Bautista (Aranda de Duero); b) portada de la iglesia de Santa María (Aranda de Duero) tras su restauración.

La iglesia de Santa María la Real ha sido restaurada varias veces a lo largo de su historia, en 1880 y 1902 (**García de Miguel, 2002**) y, más recientemente, entre los años 2000 y 2010 (**BOCyL, 1 de agosto de 2000; BO CyL, 6 de Octubre de 2008 ; noticiascastillayleon.com, 8 de Octubre de 2010**).

#### 4.2.1.b *Descripción de las pátinas y el substrato pétreo*

En la iglesia de San Juan Bautista se tomaron muestras del muro absidial (Fig. 20 a) situado en la fachada oeste, y en la esquina de la fachada oeste con la fachada sur (Fig. 20 b). En la iglesia de Santa María la Real se tomaron muestras en la fachada principal (Fig. 21), de orientación sur, y en la fachada oeste llamada de la puerta del Perdón (Fig. 22 a). En la iglesia de San Juan Bautista quedaban escasos restos de pátinas; su pérdida se debe a procesos de desplacado producidos del substrato pétreo (Fig. 20). En la fachada principal de la iglesia de Santa María los restos de pátina también eran escasos pero en esta ocasión es debido al proceso de restauración de la fachada ya que si se observan imágenes anteriores al mismo (Fig. 22 c) su superficie está completamente patinada.

En la tabla 24 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato. Se aprecia cómo los valores del substrato son similares entre sí, ya que se trata del mismo tipo de roca, mientras que los valores de las pátinas son distintos a los del substrato pero semejantes entre ellos. Esto se puede observar más claramente en las figuras 23-25. El color de las pátinas está caracterizado por unos índices de amarillo altos entre 35 y 50 unidades; existe un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto al substrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento del croma ( $C^*$ ) y una reducción de la luminosidad ( $L^*$ ), con la excepción de la pátina de enmugrecimiento en la que los valores son próximos al substrato, salvo la luminosidad, que disminuye notablemente.

La mineralogía de los substratos es común para las muestras tomadas de ambos edificios, siendo ésta calcita, cuarzo y pequeñas cantidades de yeso. En cuanto a la mineralogía de las pátinas, en la iglesia de San Juan, en la zona absidial, están constituidas por: calcita, cuarzo, wedellita, hidroxiapatito y posiblemente illita. En la fachada oeste la mineralogía de la pátina está constituida por cuarzo y calcita.

En la iglesia de Santa María la composición mineralógica de las pátinas de la portada principal es de calcita, yeso y whewellita, mientras que en las muestras de la fachada Oeste o de la Puerta del Perdón la mineralogía es de calcita y abundante yeso.



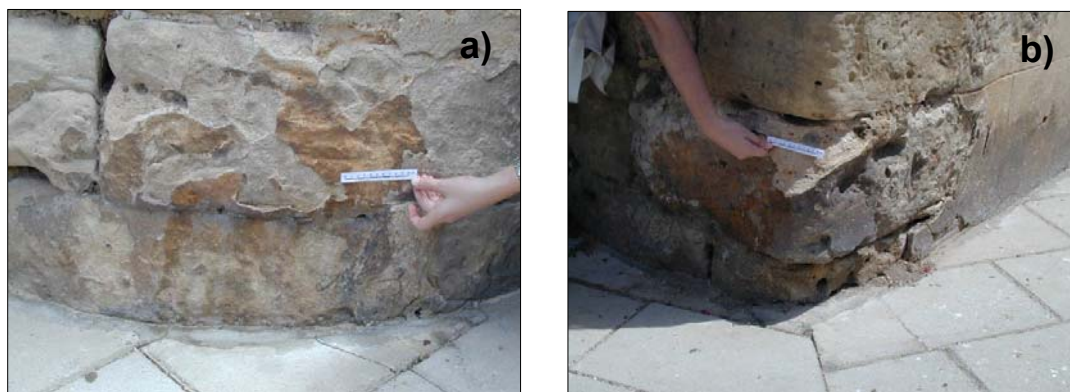


Fig 20. Imágenes de la iglesia de San Juan Bautista (Aranda de Duero). a) Pátinas del muro absidial situado en la fachada Oeste; b) pátinas en la esquina de la fachada Oeste con la fachada Sur. En ambas imágenes se aprecia la pérdida de material por el desplazado del sustrato.

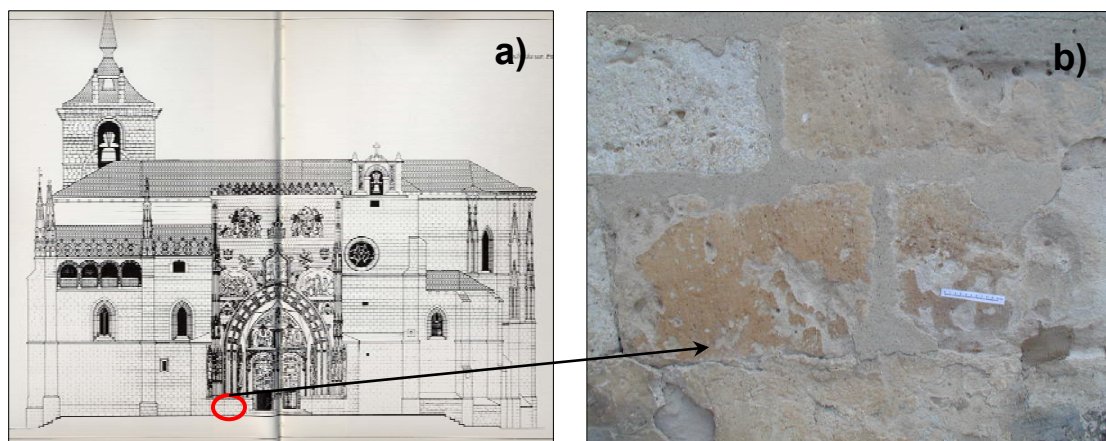


Fig. 21. a) Alzado de la fachada principal de la iglesia de Santa María la Real (Aranda de Duero) (**Abad Zapatero y Arranz Arranz, 1989**) donde se sitúa la zona de muestreo; b) detalle de las pátinas en la fachada.

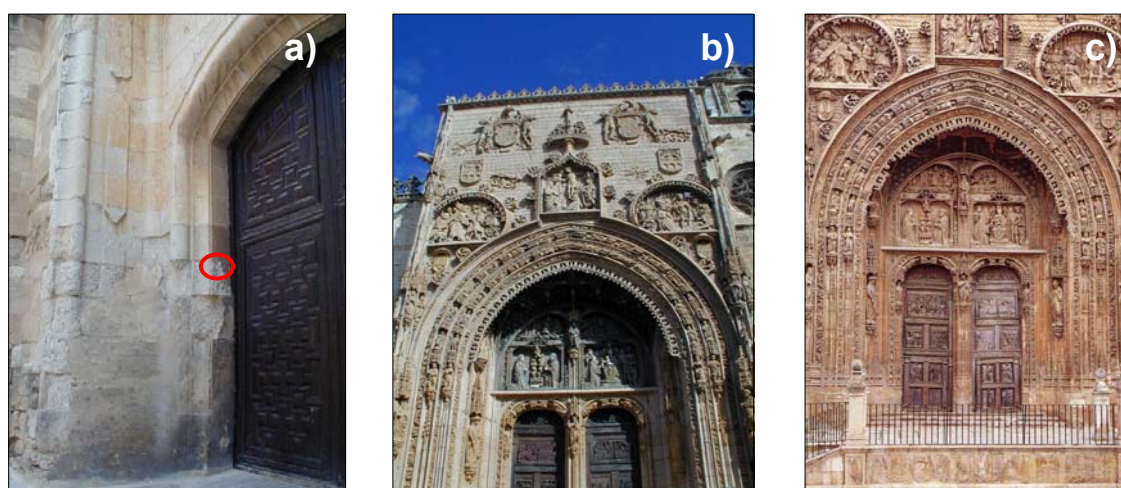


Fig. 22. a) Situación del muestreo en la Puerta del Perdón (iglesia de Santa María, Aranda de Duero); b) imagen de la portada de la iglesia de Santa María tras su restauración; c) imagen de la portada de la iglesia de Santa María la Real previa a su restauración (**Abad Zapatero y Arranz Arranz, 1989**).

Tabla 24. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en la iglesia de San Juan e iglesia de Santa María la Real (Aranda de Duero, Burgos).

| Muestras  | $L^*$            | $a^*$            | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Igl. Sta. María. Fachada principal (S)            | $62,58 \pm 2,07$ | $9,53 \pm 0,66$  | $25,32 \pm 1,15$ | $27,05 \pm 1,33$ | $47,11 \pm 1,77$ | $-28,31 \pm 2,53$ |
| Igl. Sta. María. Fachada oeste                    | $54,12 \pm 1,23$ | $3,53 \pm 0,24$  | $10 \pm 0,14$    | $10,61 \pm 0,28$ | $23,41 \pm 0,55$ | $1,44 \pm 0,57$   |
| Igl. S. Juan, ábside (SO)                         | $67,91 \pm 0,01$ | $7,81 \pm 0,01$  | $21,81 \pm 0,01$ | $23,16 \pm 0,01$ | $39,56 \pm 0,01$ | $-22,65 \pm 0,02$ |
| Igl. S. Juan. Fachada oeste                       | $56,14 \pm 0,01$ | $12,92 \pm 0,01$ | $24,67 \pm 0,01$ | $27,84 \pm 0,01$ | $49,57 \pm 0,02$ | $-24,53 \pm 0,02$ |
| Igl. Sta. María. Fachada principal (S). Substrato | $72,30 \pm 0,53$ | $2,82 \pm 0,05$  | $13,33 \pm 0,05$ | $13,63 \pm 0,07$ | $24,43 \pm 0,06$ | $1,02 \pm 0,13$   |
| Igl. Sta. María. Fachada oeste. Substrato         | $67,94 \pm 0,01$ | $2,78 \pm 0,01$  | $12,01 \pm 0,02$ | $12,33 \pm 0,02$ | $21,69 \pm 0,33$ | $2,46 \pm 0,07$   |
| Igl. S. Juan, ábside (SO). Substrato              | $67,96 \pm 0,01$ | $5,55 \pm 0,01$  | $18,71 \pm 0,01$ | $19,51 \pm 0,02$ | $34,67 \pm 0,02$ | $-15,61 \pm 0,03$ |
| Igl. S. Juan. Fachada oeste. Substrato            | $76,77 \pm 0,03$ | $1,44 \pm 0,01$  | $12,83 \pm 0,01$ | $12,91 \pm 0,01$ | $22,70 \pm 0,01$ | $4,78 \pm 0,03$   |

Notas: Tonos rojos (+ $a^*$ ), tonos verdes (- $a^*$ ), tonos amarillos (+ $b^*$ ) y tonos azules (- $b^*$ ). Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas.

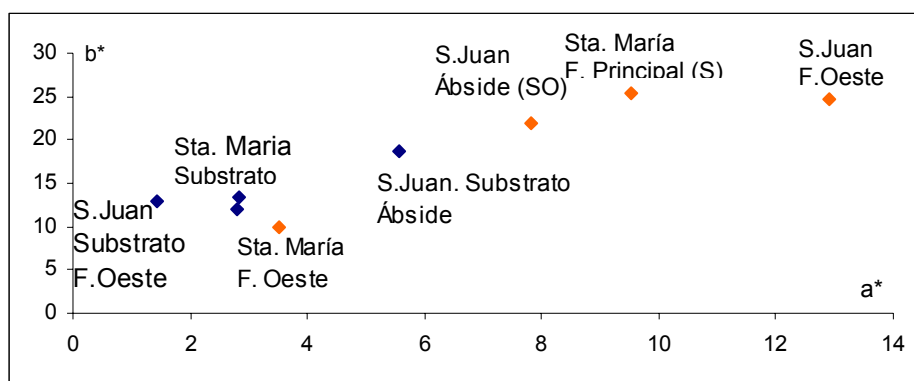


Fig. 23. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de las muestras de la iglesia de San Juan e iglesia de Santa María la Real (Aranda de Duero, Burgos).

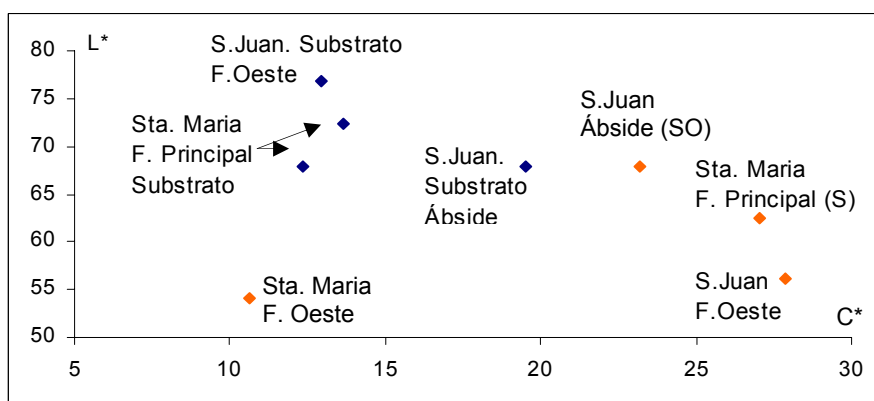


Fig. 24. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) de las medidas de las muestras de la iglesia de San Juan e iglesia de Santa María la Real (Aranda de Duero, Burgos).

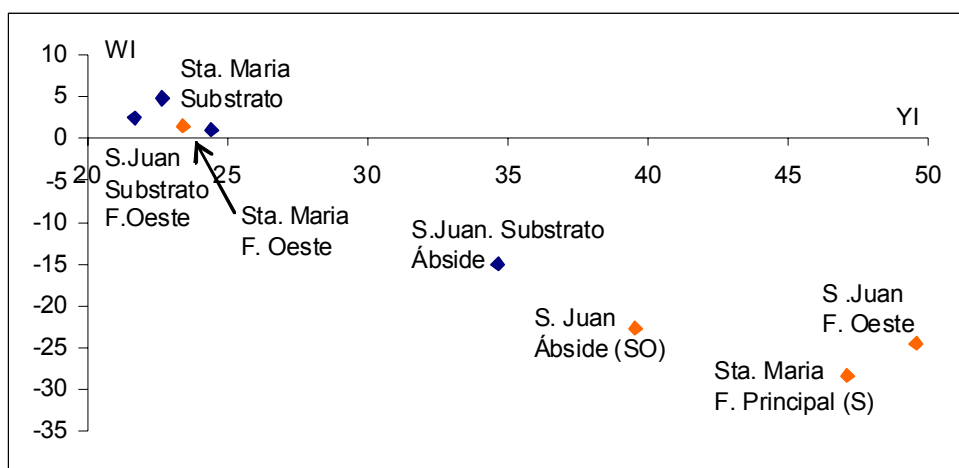


Fig. 25. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las medidas de las muestras de la iglesia de San Juan e iglesia de Santa María la Real (Aranda de Duero, Burgos).

El substrato de las pátinas de ambos edificios es una arenisca calcárea subarcósica con cemento calcítico tipo blocky microcristalino (Fig. 26), a excepción del substrato de la fachada Oeste de la iglesia de Santa María cuya matriz es micrítica. Contiene como accesorios limeclast, posibles gravels, y fragmentos de roca metamórfica (metacuarcita con moscovita). Se aprecian fragmentos de fósiles no identificables. En las muestras de la iglesia de San Juan se ha encontrado *Microcodium*.

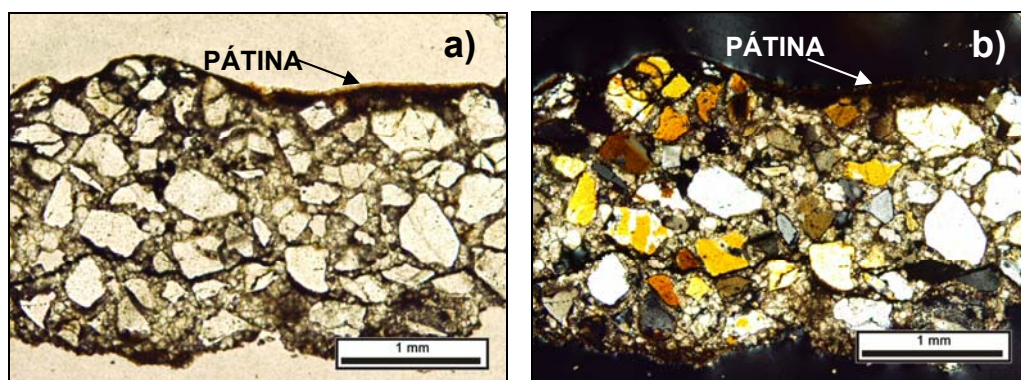


Fig. 26. Imágenes con nícoles paralelos (a) y con nícoles cruzados (b) de la arenisca calcárea subarcósica que constituye el substrato de las pátinas en las iglesias de San Juan y Santa María (Aranda de Duero). Se distinguen los granos de cuarzo rodeados por el cemento calcítico.

Microscópicamente se observa que las pátinas de la zona absidal de la iglesia de San Juan (Fig. 27) aparecen de forma discontinua. La morfología externa es ligeramente rugosa y se distingue una única capa con un espesor mínimo, medio y máximo de 20, 35



y 75  $\mu\text{m}$  respectivamente. El color de esta capa es anaranjado y no presenta una estructura interna definida aunque con la microscopía de fluorescencia se distinguen fisuras paralelas al contacto con el substrato, el cual es irregular. La pátina rellena pequeñas fisuras en la parte superficial del substrato.

Las pátinas de la fachada oeste de la iglesia de San Juan (Fig. 28) son muy continuas, recubriendo por completo el substrato. La morfología externa es lisa. Se distinguen dos capas, una de ellas continua de color marrón, con un espesor mínimo, medio y máximo de 60, 120 y 200  $\mu\text{m}$  respectivamente que no presenta una estructura interna definida ni fisuración. El contacto de esta capa con el substrato es irregular y rellena fisuras en la parte superficial de éste. Sobre esta capa se observa en algunos puntos otra capa de color anaranjado (Fig. 28 b) discontinua con un espesor medio de 20  $\mu\text{m}$ .

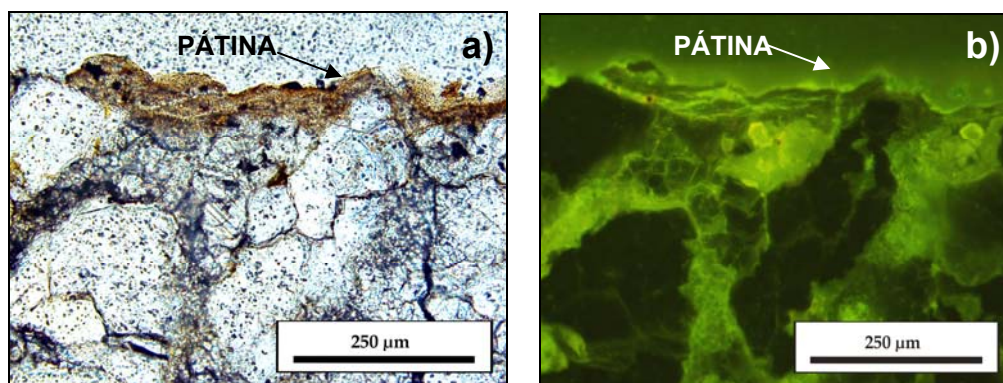


Fig. 27. Imágenes tomadas con nicoles paralelos (a) y con el microscopio de fluorescencia (b) de la pátina en la iglesia de San Juan (zona absidal) de Aranda de Duero. La pátina está compuesta por una sola capa y presenta fisuras paralelas al contacto apreciables con la microscopía de fluorescencia (b).

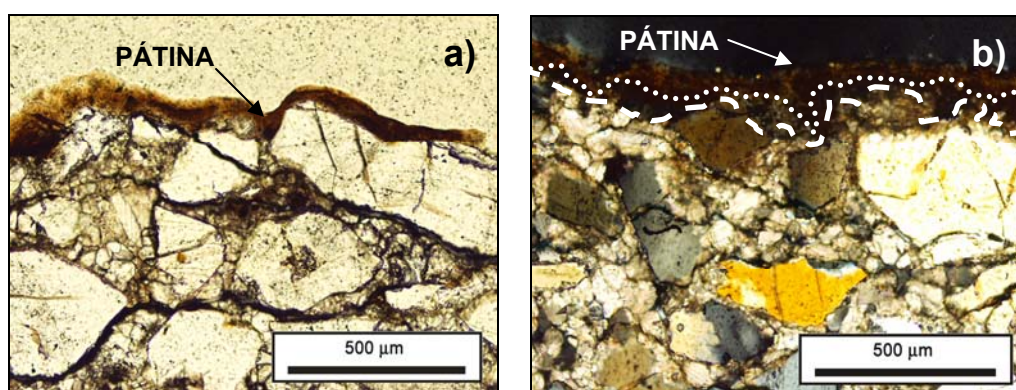


Fig. 28. Imágenes con nicoles paralelos (a) y con nicoles cruzados (b) de la pátina en la iglesia de San Juan (fachada Oeste) de Aranda de Duero. La línea de puntos marca la separación entre las dos capas, mientras que la otra línea lo hace entre pátina y substrato.



Las pátinas de la portada de la iglesia de Santa María la Real (Fig. 29 a) son muy continuas, recubriendo por completo el substrato. La morfología externa es lisa. Se distingue una única capa con un espesor mínimo, medio y máximo de 25, 38 y 156  $\mu\text{m}$  respectivamente. Su color es anaranjado. No presenta una estructura interna definida aunque se puede distinguir algún grano del substrato incluido en la capa. No presenta fisuración. El contacto con el substrato es irregular. Rellena pequeñas fisuras en la parte superficial del substrato. Las muestras tomadas en la fachada Oeste (Puerta del Perdón) no se corresponden con una pátina sino que son una capa de enmugrecimiento con un espesor medio de 300  $\mu\text{m}$  que contiene calcita y yeso (Fig. 29 b).

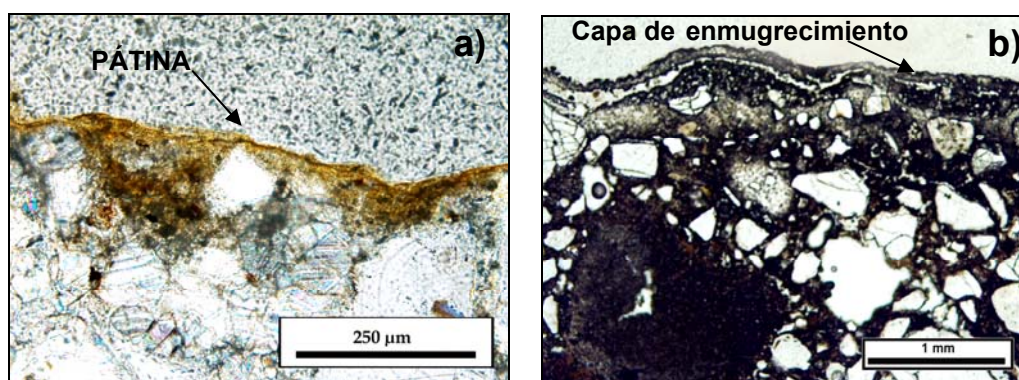
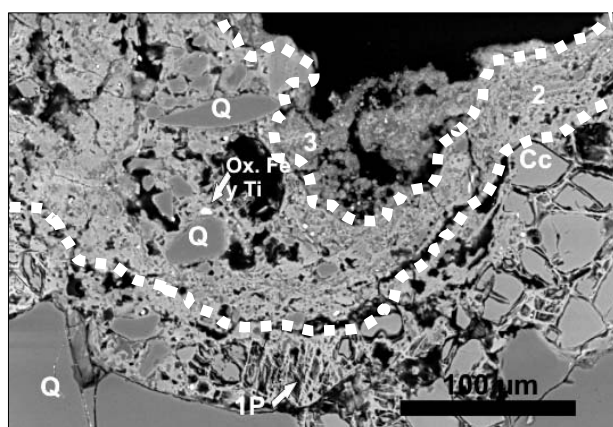


Fig. 29. a) Imagen con nicoles paralelos de la pátina en la iglesia de Santa María (portada principal) de Aranda de Duero. b) Capa de enmugrecimiento de la fachada oeste de la iglesia de Santa María la Real de Aranda de Duero (nicos paralelos).

La presencia de S en los análisis EDS confirma la presencia de la capa de suciedad o enmugrecimiento en la fachada Oeste de la iglesia de Santa María, sin embargo la presencia de Al y Si así como la presencia puntual de P indica que pudiera existir un resto de pátina. Quizás con un estudio más exhaustivo de esta fachada se pudiera llegar a determinar la presencia de pátinas ya que el hecho de estar cubierta de suciedad dificulta la detección de pátinas visualmente y por tanto el muestreo se ve limitado. En la portada de la iglesia de Santa María la Real las pátinas se pueden distinguir claramente de visu, como se ha comprobado en las imágenes de microscopía óptica. Al examinar las muestras de esta portada mediante microscopía electrónica en el modo de electrones retrodispersados –BSE- (Fig. 30) se distinguen tres capas compuestas por Ca, Si, Al y P. En algunas de ellas se detecta Na, Mg, K, Fe, Cl y S. La primera capa que está en contacto con el substrato es la más rica en P y no presenta ni K ni Fe; está constituida por pequeñas fibras que parecen adherirse al substrato y, en algunas

ocasiones, se encuentra entre las fisuras de los granos de calcita que forman parte del esqueleto de la arenisca sobre la que se dispone. La segunda capa es mucho más rica en Si, Al y Fe que la primera, pero en ella disminuye el contenido de P y de Ca, existiendo Mg y Na que no se detectaba en la capa más interna. Por último, la capa más externa es de composición similar a la intermedia aunque con valores de Si mucho mayores y de P menores (Fig.30). En la capa externa se distinguen pequeñas partículas del orden de 10  $\mu\text{m}$  correspondientes a óxidos de Fe y Ti. También se ha observado en algunas zonas una capa discontinua y rica en Pb de un espesor de alrededor de 6  $\mu\text{m}$  (Fig. 31). Dentro de las capas existen cristales de cuarzo y de calcita, cuyo origen podría explicarse, asumiendo un origen artificial de la pátina, por haber quedado incluidos en la pátina al desprenderse de la roca durante la aplicación de ésta en la fachada.

En las pátinas de la iglesia de San Juan no se distingue tan claramente la separación en tres capas pero sí se observa la misma secuenciación de los elementos químicos presentes, siendo más ricas en Si, Al y Fe en el exterior y estando mucho más enriquecidas en P en el contacto con el sustrato. Aunque la pátina es de menor espesor que en el caso de la iglesia de Santa María, en ocasiones parece que adquiere un mayor espesor debido a que se encuentra rellenando las fisuras de los granos de calcita. En la figura 32 se han señalado tres puntos (1, 2 y 3) donde se realizaron análisis EDS cuyos resultados muestran esta disposición espacial de los elementos químicos. También se han identificado partículas correspondientes a óxidos de Fe y Ti. Se encontró puntualmente una capa externa, de menos de 5  $\mu\text{m}$ , rica en Ba.



| Análisis EDS (wt %)            | 1     | 2     | 3     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Na <sub>2</sub> O              | -     | 0,24  | 0,34  |
| MgO                            | -     | 0,28  | 0,47  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,44  | 4,29  | 4,92  |
| SiO <sub>2</sub>               | 6,39  | 15,21 | 21,08 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 28,48 | 15,7  | 4,75  |
| SO <sub>3</sub>                | 1,97  | 2,53  | 1,57  |
| Cl                             | 0,48  | 0,19  | 0,18  |
| K <sub>2</sub> O               | -     | 0,5   | 0,61  |
| CaO                            | 43,91 | 30,09 | 24,64 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -     | 2,3   | 2,07  |

Fig. 30. Izquierda: imagen SEM-BSE en la que se observan las tres capas distinguibles mediante esta técnica en las pátinas de la iglesia de Santa María (Aranda de Duero). Derecha: tabla con los resultados de los análisis semicuantitativos EDS realizados en estas capas.

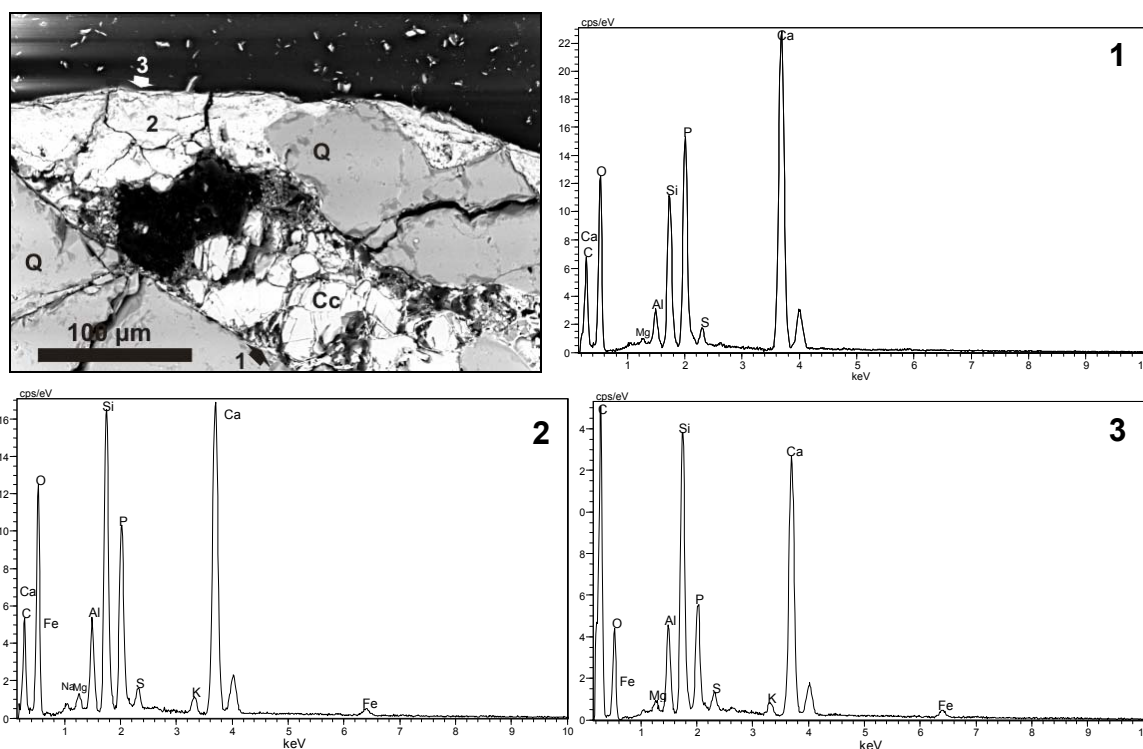
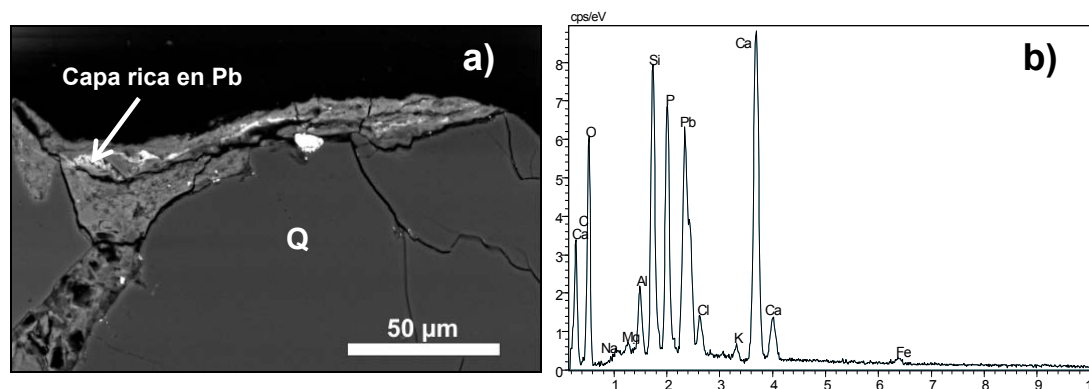


Fig. 32. Imagen SEM-BSE en la que se aprecia la pátina de la iglesia de San Juan (Aranda de Duero), en la que se ha señalado donde se realizaron los análisis EDS 1), 2) y 3). Se observa el aumento del contenido en P hacia el interior (análisis 1).

En las pátinas de la zona del ábside (Fig. 33 a) se aprecia, al igual que en las anteriores, cómo el contacto se produce entre las fisuras de los minerales que conforman la arenisca; además, existe un interlaminado de zonas más ricas en Si con zonas más ricas en P. Así los análisis de los puntos 1 y 3 coincidentes con tonos de grises claros son más ricos en P mientras que los tonos de grises más oscuros (puntos 2 y 4) se corresponden con zonas más ricas en Si.

Al observar la morfología de las pátinas de ambos edificios con microscopía electrónica se constata que el aspecto exterior presenta una morfología rugosa y no lisa, aspecto que puede llegar a ser inferido de la muestra de mano. Esto es debido a que la pátina, con un espesor que no alcanza los 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 33 b), se adapta a la topografía de la arenisca sobre la que se encuentra, la cual presenta un relieve diferencial entre los granos de cuarzo y el cemento calcáreo. Así, el esqueleto de cuarzo presenta un relieve positivo lo que le aporta el aspecto rugoso; al adaptarse la pátina al sustrato, y no poseer espesor suficiente como para homogeneizar el relieve ésta adquiere, por tanto, el aspecto exterior rugoso como se puede apreciar en la figura 34.

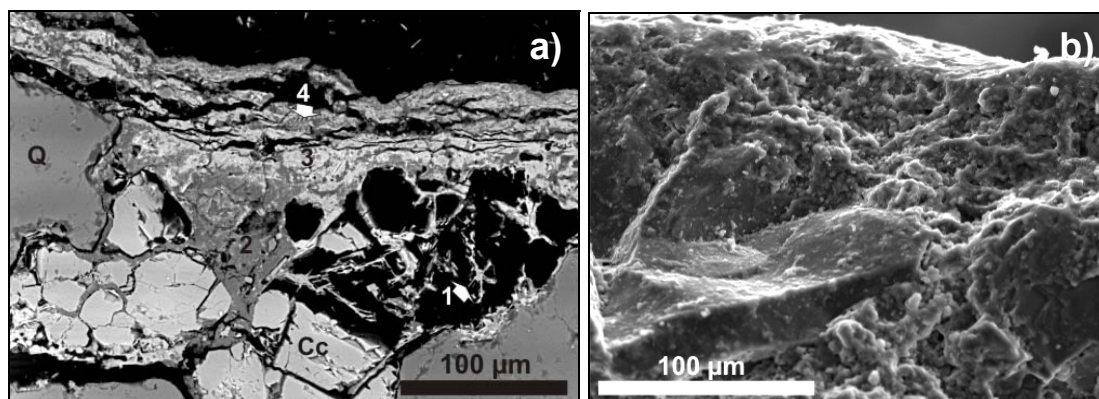


Fig. 33. a) Imagen SEM-BSE en la que se aprecia la pátina del ábside de la iglesia de San Juan (Aranda de Duero). Se señalan diferentes zonas composicionales (1-4). b) Imagen SEM-SE perpendicular a la pátina en la que se aprecia su espesor.

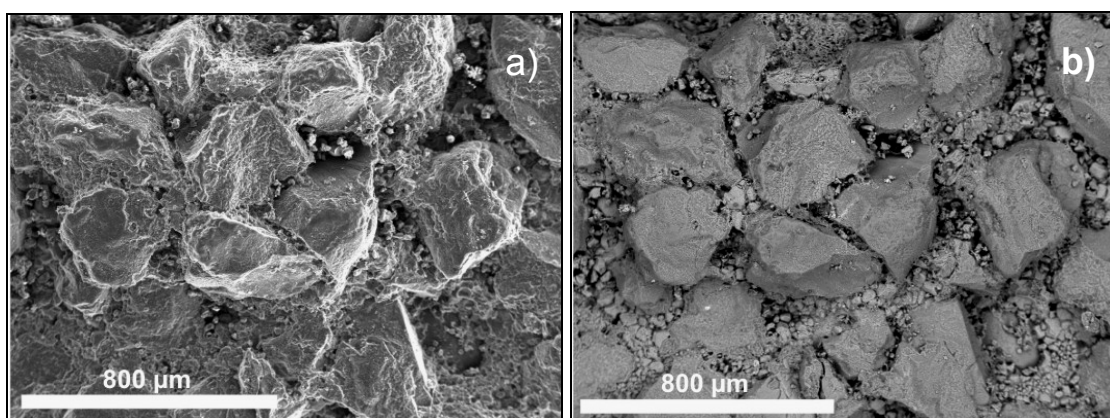


Fig. 34. a) Imagen SEM-SE de un fragmento de las pátinas de los edificios de Aranda de Duero en la que se aprecia la morfología externa de la pátina. b) La misma imagen (a) pero tomada con electrones retrodispersados. Se aprecia claramente el relieve positivo de los componentes esqueléticos de cuarzo que se encuentran bajo la pátina.



Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 25 y 26. Se han identificado las muestras en la tabla tanto con su localización en el monumento como por la nomenclatura abreviada que se explicó en el apartado: 4.1.1 Toma de muestras. Esta metodología se seguirá en los demás capítulos en los que se muestren los resultados sobre las pátinas de las localidades estudiadas. En la tabla 25 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar, mientras que en la tabla 26 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos. La comparación de las muestras de diferentes monumentos y localidades se discutirá en el apartado: 6.4 Evaluación de técnicas portátiles (EDXRF y LIBS).

Tabla 25. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de Aranda de Duero.

|    | Igl. Sta. María.<br>Fachada ppal.<br>BU-AR-01-S | Igl. Sta. María.<br>Fachada ppal.<br>BU-BU-AR-01-P | Igl. S. Juan,<br>ábside (SO)<br>BU-AR-04-S | Igl. S. Juan,<br>ábside (SO)<br>BU-AR-04-P | Igl. S. Juan.<br>Fachada oeste.<br>BU-AR-05-S | Igl. S. Juan.<br>Fachada oeste.<br>BU-AR-05-P |
|----|---|--|--|--|---|---|
| Si | 982   | 2020   | 1951                                       | 1355                                       | 1951  | 1132  |
| P  | 393   | 1251   | 120  | 946  | 120   | 1097  |
| S  | 14986   | 1553   | 6569                                       | 1236                                       | 6569  | 609   |
| Cl | 130   | 1065   | 1447                                       | 2902                                       | 1447  | 519   |
| K  | 0   | 5388   | 2323                                       | 9592                                       | 2323  | 6699  |
| Ca | 291725  | 273861   | 318698                                     | 226298                                     | 318698  | 224903  |
| Ti | 104   | 1195   | 1161                                       | 988  | 1161  | 1645  |
| Mn | 55  | 748  | 149  | 1063                                       | 149   | 1324  |
| Fe | 4533  | 54632  | 2771                                       | 39424                                      | 2771  | 68354   |
| Cu | 0   | 507  | 46   | 0  | 46  | 326   |
| Zn | 0   | 2267   | 797  | 991  | 797   | 3738  |
| Sr | 108   | 162  | 11   | 254  | 11  | 316   |
| Pb | 0   | 661  | 0  | 0  | 0   | 0   |

Tabla 26. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Aranda de Duero.

|    | Igl. Sta. María.<br>Fachada ppal.<br>BU-AR-01-P | Igl. S. Juan,<br>ábside (SO)<br>BU-AR-04-P | Igl. S. Juan.<br>Fachada oeste<br>BU-AR-05-P | Igl. Sta. María.<br>Fachada ppal<br>BU-AR-01-S | Igl. S. Juan,<br>ábside (SO)<br>BU-AR-04-S | Igl. S. Juan.<br>Fachada oeste<br>BU-AR-05-S | Igl. Sta. María.<br>Fachada ppal<br>BU-AR-01-<br>P-S | Igl. S. Juan,<br>ábside (SO)<br>BU-AR-04-<br>P-S | Igl. S. Juan.<br>Fachada oeste<br>BU-AR-05-<br>P-S |
|----|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Si | 7.38E-03  | 5.99E-03                                   | 5.03E-03                                     | 3.37E-03                                       | 6.12E-03                                   | 6.12E-03                                     | 4.01E-03   | -1.34E-04  | -1.09E-03  |
| P  | 4.57E-03  | 4.18E-03                                   | 4.88E-03                                     | 1.35E-03                                       | 3.77E-04                                   | 3.77E-04                                     | 3.22E-03   | 3.80E-03   | 4.50E-03   |
| S  | 5.67E-03  | 5.46E-03                                   | 2.71E-03                                     | 5.14E-02                                       | 2.06E-02                                   | 2.06E-02                                     | -4.57E-02  | -1.52E-02  | -1.79E-02  |
| Cl | 3.89E-03  | 1.28E-02                                   | 2.31E-03                                     | 4.46E-04                                       | 4.54E-03                                   | 4.54E-03                                     | 3.44E-03   | 8.28E-03   | -2.23E-03  |
| K  | 1.97E-02  | 4.24E-02                                   | 2.98E-02                                     | 0.00E+00                                       | 7.29E-03                                   | 7.29E-03                                     | 1.97E-02   | 3.51E-02   | 2.25E-02   |
| Ca | 1.00E+00  | 1.00E+00                                   | 1.00E+00                                     | 1.00E+00                                       | 1.00E+00                                   | 1.00E+00                                     | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Ti | 4.36E-03  | 4.37E-03                                   | 7.31E-03                                     | 3.57E-04                                       | 3.64E-03                                   | 3.64E-03                                     | 4.01E-03   | 7.23E-04   | 3.67E-03   |
| Mn | 2.73E-03  | 4.70E-03                                   | 5.89E-03                                     | 1.89E-04                                       | 4.68E-04                                   | 4.68E-04                                     | 2.54E-03   | 4.23E-03   | 5.42E-03   |
| Fe | 1.99E-01  | 1.74E-01                                   | 3.04E-01                                     | 1.55E-02                                       | 8.69E-03                                   | 8.69E-03                                     | 1.84E-01   | 1.66E-01   | 2.95E-01   |
| Cu | 1.85E-03  | 0.00E+00                                   | 1.45E-03                                     | 0.00E+00                                       | 1.44E-04                                   | 1.44E-04                                     | 1.85E-03   | -1.44E-04  | 1.31E-03   |
| Zn | 8.28E-03  | 4.38E-03                                   | 1.66E-02                                     | 0.00E+00                                       | 2.50E-03                                   | 2.50E-03                                     | 8.28E-03   | 1.88E-03   | 1.41E-02   |
| Sr | 5.92E-04  | 1.12E-03                                   | 1.41E-03                                     | 3.70E-04                                       | 3.45E-05                                   | 3.45E-05                                     | 2.21E-04   | 1.09E-03   | 1.37E-03   |
| Pb | 2.41E-03  | 0.00E+00                                   | 0.00E+00                                     | 0.00E+00                                       | 0.00E+00                                   | 0.00E+00                                     | 2.41E-03   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |

Se detecta un aumento de P, K, Ti, Mn, Fe, Zn y Sr en todas las pátinas con respecto al substrato, así como la presencia de Pb en la pátina de la iglesia de Santa María (Fig. 35). La detección de P, K, Ti, Mn y Fe también se produjo con microscopía electrónica (SEM-EDS) como se ha explicado anteriormente (p. ej. en la figura 30) al igual que el Pb (Fig. 31). Sin embargo, con microscopía electrónica no se encontraron elementos químicos como el Sr, el Zn o el Cu que sí se detectan con EDXRF. En la iglesia de Santa María existe un contenido de Si más elevado en la pátina que en el substrato, mientras que en la iglesia de San Juan ocurre al contrario. Es más lógico el caso de la iglesia de San Juan, ya que la roca está compuesta en parte de cuarzo. Quizá la anomalía en el caso de la iglesia de Santa María se deba a que se realizó la medida en una zona de la pátina de muy reducido espesor y al estar esta zona situada sobre un grano de cuarzo se acumuló en el resultado de la medida la cantidad de Si provebiente de la pátina y parte de la medida del cuarzo subyacente que haya podido efectuarse.

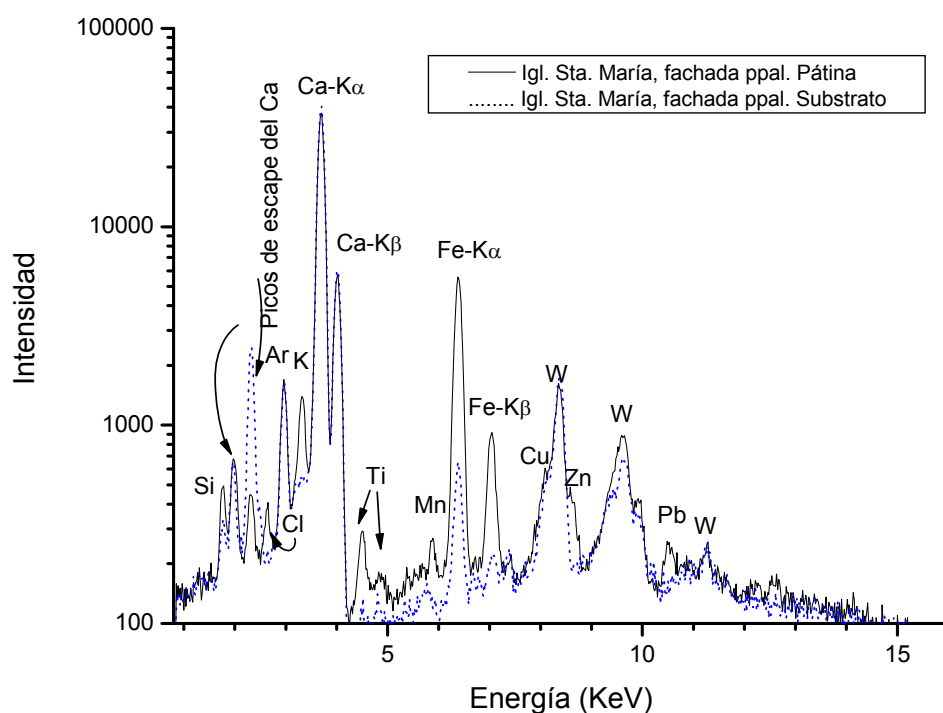


Fig. 35. Espectros EDXRF de la pátina y substrato de la fachada principal de la iglesia de Santa María, Aranda de Duero.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca en todas las muestras. Se encontraron trazas de Sr y Pb en alguno de los análisis puntuales realizados en la pátina de la fachada principal de la iglesia de Santa María (Fig. 36), y trazas de Ti en uno solo

de los análisis realizados en la pátina de la fachada oeste de la iglesia de San Juan (Fig. 37). Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en todas las pátinas con excepción de la muestra de la fachada lateral de la iglesia de Santa María, en donde no se detectó P. En el sustrato únicamente se detectaron en el centro de 250 nm los elementos Si y C (Fig. 38).

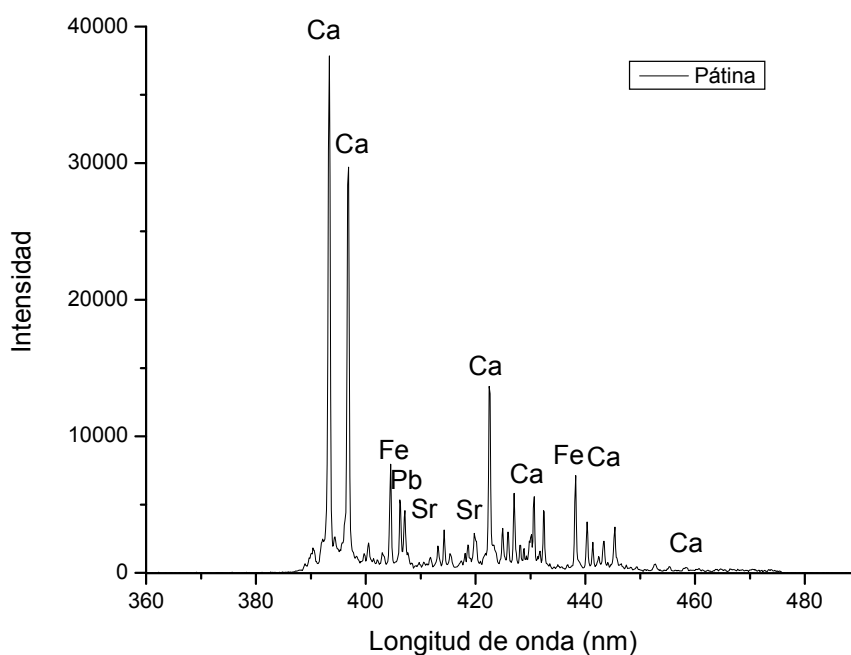


Fig. 36. Análisis LIBS de la pátina de la fachada principal de la iglesia de Santa María (Aranda de Duero). Centro 430 nm.

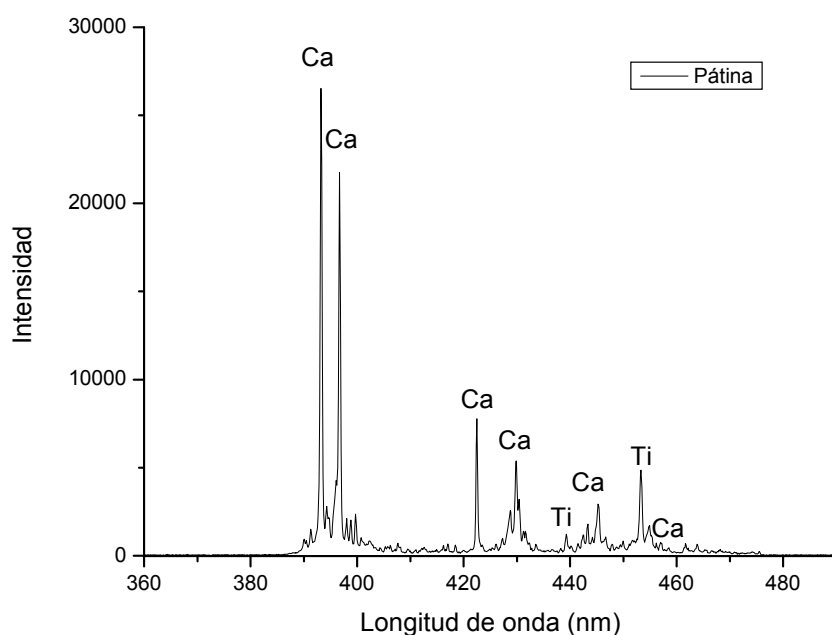


Fig. 37. Análisis LIBS de la pátina de la fachada oeste de la iglesia de San Juan (Aranda de Duero). Centro 430 nm.

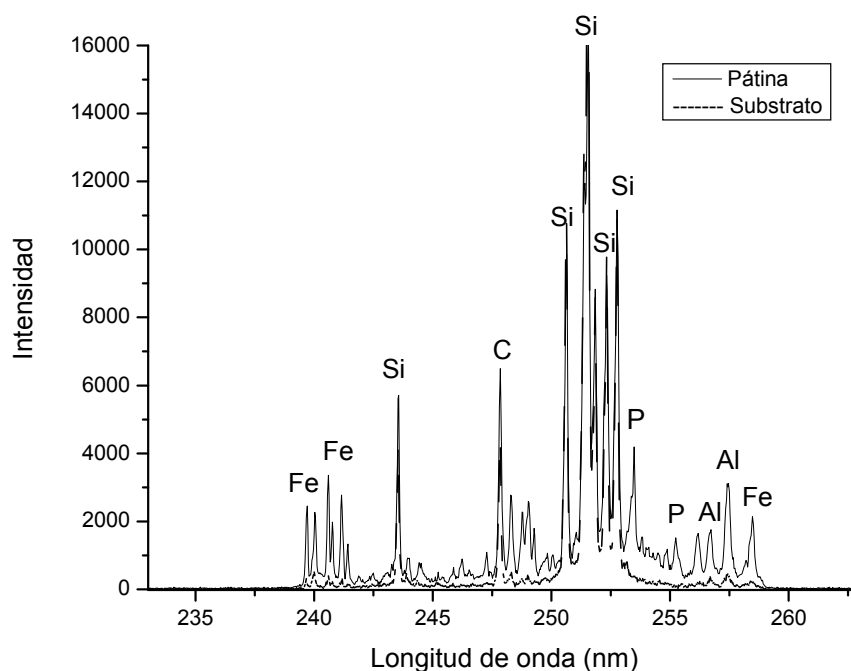


Fig. 38. Análisis LIBS de la pátina y el substrato de la fachada principal de la iglesia de Santa María (Aranda de Duero). Centro 250 nm.

Al igual que se ha realizado para los resultados de EDXRF, la comparación de los resultados de las muestras de diferentes monumentos y localidades se discutirá en el apartado: 6.4 Evaluación de técnicas portátiles (EDXRF y LIBS).

Las tablas 27 y 28 muestran los resultados obtenidos mediante cromatografía, en concreto los valores recuperados en mg/l para una concentración total de muestra de 1 g/l de los distintos aniones y cationes analizados. Los cloruros no han de tenerse en cuenta ya que como se ha explicado en el apartado de metodología, se utilizó HCl para la disolución de las muestras. Esta aclaración será omitida en los capítulos siguientes aunque seguirá siendo aplicable.

Tabla 27. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de Aranda de Duero.

| Muestra (1 g/l)                          | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|--|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Igl. Sta María. Fachada ppal. BU-AR-01   | -                | 13564,0         | -               | 14,6            | 19,6            | 167,2           | 18,8            |
| Igl. Sta. María. Fachada oeste. BU-AR-03 | 0,206            | 12903,4         | -               | 16,7            | 10,7            | 312,5           | 16,4            |
| Igl. S. Juan, ábside (SO). BU-AR-04      | -                | 14120,3         | -               | 28,2            | 32,7            | 73,0            | 11,0            |
| Igl. S. Juan. Fachada oeste. BU-AR-05    | -                | 16380,2         | -               | 18,9            | 22,5            | 72,9            | 24,3            |



Tabla 28. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de Aranda de Duero.

| Muestra (1 g/l)                            | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|--|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Igl. Sta. María. Fachada ppal<br>BU-AR-01  | 0,3          | 3,3            | 12,2          | 0,8             |
| Igl. Sta. María. Fachada oeste<br>BU-AR-03 | 0,1          | 2,8            | 12,2          | 1,4             |
| Igl. S. Juan, ábside (SO)<br>BU-AR-04      | 0,1          | 2,1            | 5,7           | 0,4             |
| Igl. S. Juan. Fachada oeste.<br>BU-AR-05   | 0,2          | 2,3            | 3,9           | 0,2             |

Como se puede apreciar en las tablas de resultados se ha recuperado una mayor concentración de fosfatos en las pátinas de la iglesia de San Juan mientras que en la iglesia de Santa María se registra una mayor proporción de sulfatos, sobre todo en la fachada oeste, en la muestra caracterizada por el enmugrecimiento superficial. En cuanto a la concentración de oxalatos no existe una clara tendencia que diferencie las muestras entre sí. Los cationes registran valores próximos, a excepción del aumento del Mg en la muestra con ensuciamiento y a una clara diferenciación en los resultados de Ca que son alrededor de 12 mg/l para las muestras de la iglesia de Santa María mientras que en la iglesia de San Juan no superan los 6 mg/l.

#### 4.2.2 Pátinas de Peñaranda de Duero (Burgos)

##### 4.2.2.a Localización e historia. Contexto

La ciudad de Peñaranda de Duero (coordenadas UTM: 30T 460087, 4615309) se sitúa en el Sur de la provincia de Burgos (Castilla y León, España). Dista 18 Km de Aranda de Duero por la carretera C-111 dirección oeste hacia Salas de los Infantes. Fue declarada conjunto histórico-artístico el 30 de Mayo de 1974 (**BOE 30/05/1974**).

Está situada junto al río Arandilla. Como se cita en la memoria de la hoja N°347 del Mapa Geológico de España (**Comba Sigüenza et al., 1954**) la población primitiva se halla construida en la falda de un cerro Mioceno, coronado por un banco de arenisca blanca que forma cornisa vertical hacia el pueblo sobre el que se edificó el castillo señorial que existe aún en estado ruinoso. No se sabe la fecha exacta en que se edificó el castillo pero sí se piensa que se construyó para la defensa de Aranda durante la Edad Media, probablemente en el siglo X, y que a su alrededor se desarrolló la población de Peñaranda. En el siglo XVI es cuando se produjo el florecimiento de la industria de Peñaranda que llegó a tener fábricas de papel y curtidos, así como numerosos telares y molinos. La mayoría de las casas antiguas están construidas con adobe aunque en las calles del centro se usa más la piedra tanto en la forma de sillería como de mampostería. En estas casas fue donde vivieron los nobles de aquella época y algunas de ellas todavía conservan los escudos de armas. Los edificios más importantes además del castillo son el palacio de los Zúñiga y la colegiata de Santa Ana (Fig. 39) situados a ambos lados de la Plaza Mayor de la Villa. Se tomaron muestras de pátina en la Colegiata y en la casa particular que se encuentra adosada a ella (Fig. 39 y 40).

La Colegiata es hoy iglesia parroquial. Fue fundada y costeada por Don Francisco de Zúñiga Avellaneda y Cárdenas, séptimo Conde de Miranda y primer Duque de Peñaranda, Virrey y capitán general del Principado de Cataluña y del Reino de Navarra. Fue diseñada por Rodrigo Gil de Hontañón, se comenzó a construir en el año 1540 y se convirtió en colegiata en el año 1605. Se conservan en este templo reliquias traídas de Italia por los condes durante su reinado por tierras de Nápoles. Es un edificio con planta de cruz latina de una sola nave. Destaca la fachada barroca y las columnas, que sostienen la reja del atrio que circunda la escalinata de entrada, procedentes de la antigua ciudad romana de Clunia (**Comba Sigüenza et al., 1954**).



Fig. 39. a) Imagen de la Colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero, Burgos); b) Imagen en la que se observa la Colegiata de Peñaranda y la casa particular adosada a ella en su flanco derecho; c) Fachada de la portada de la Colegiata de Peñaranda de Duero, Burgos.

#### 4.2.2.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

Se observaron pátinas tanto en los elementos ornamentales de la fachada (Fig. 40 a) como en los sillares (Fig. 40). Aunque el estado de conservación no era bueno, gran parte de la superficie todavía permanecía patinada. La pátina de los elementos ornamentales se encontraba firmemente adherida por lo que, para no dañar estos elementos, se decidió muestrear la pátina que se encontraba sobre los sillares al

desprenderse ésta más fácilmente. También se tomó muestra de la pátina que recubría los sillares de la casa adyacente con el fin de determinar si era de características similares o había algún tipo de diferencia (Fig. 40 b). Ambas fachadas tienen orientación oeste.

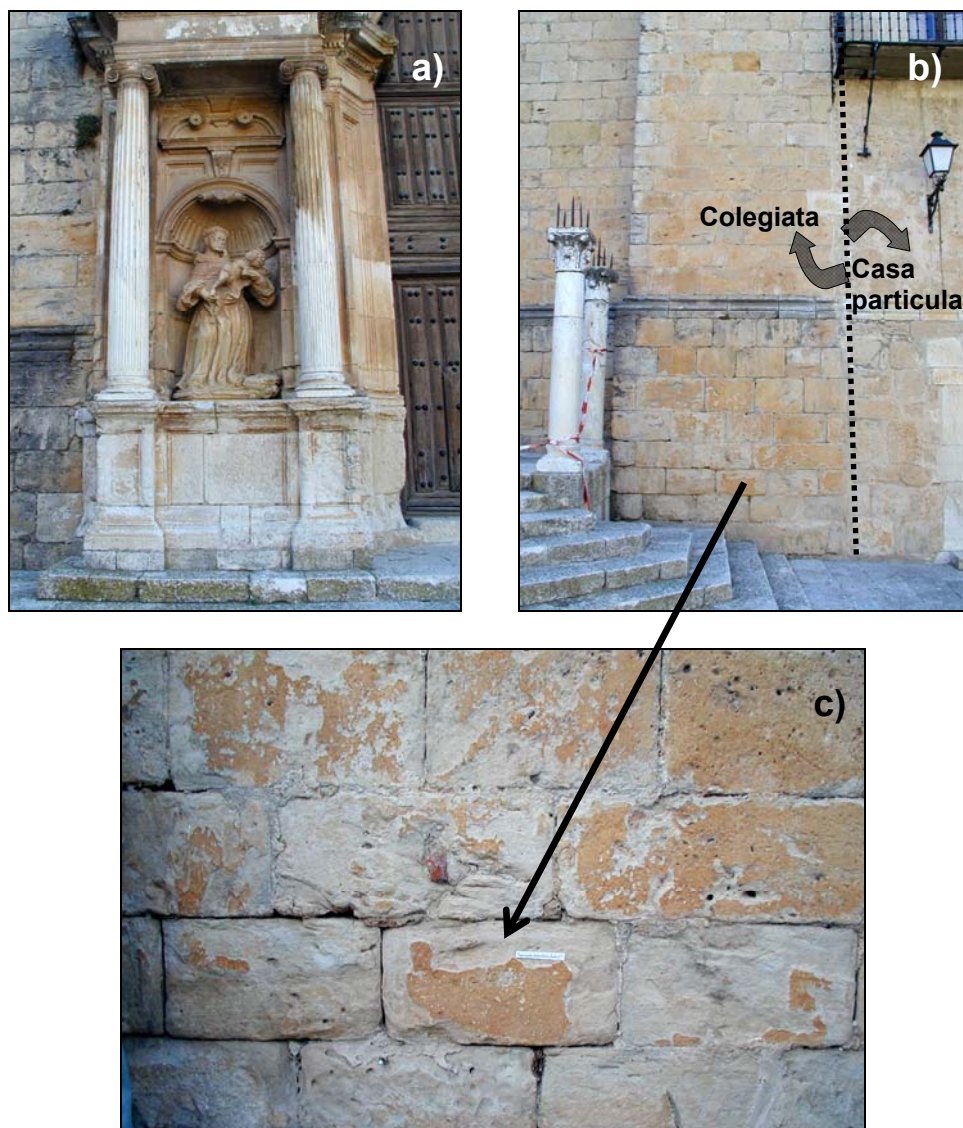


Fig. 40. a) Detalle de figura ornamental de la fachada de la Colegiata de Peñaranda de Duero, Burgos con la superficie patinada; b) Imagen en la que se observa el límite (señalado con línea discontinua) entre la fachada principal de la colegiata y la casa adyacente. Ambas fachadas presentan la superficie patinada aunque se aprecia una mayor intensidad del color en la pátina de la Colegiata; c) Imagen de detalle del estado de conservación de la pátina así como de dónde se tomaron las muestras en la Colegiata. La escala de referencia mide 10 cm.

En la tabla 29 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del sustrato.

Tabla 29. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en la colegiata de Peñaranda de Duero y en la casa adyacente.

| Muestras   | $L^*$            | $a^*$            | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Colegiata de Sta. Ana.<br>Fachada ppal (O)               | $59,54 \pm 0,01$ | $13,38 \pm 0,01$ | $30,20 \pm 0,01$ | $33,03 \pm 0,01$ | $55,61 \pm 0,02$ | $-35,22 \pm 0,02$ |
| Casa particular.<br>Fachada oeste                        | $71,79 \pm 0,01$ | $6,50 \pm 0,01$  | $19,85 \pm 0,01$ | $20,89 \pm 0,01$ | $35,11 \pm 0,02$ | $-17,95 \pm 0,03$ |
| Colegitata de Sta. Ana.<br>Fachada ppal (O)<br>Substrato | $57,27 \pm 0,02$ | $3,85 \pm 0,01$  | $18,04 \pm 0,01$ | $18,44 \pm 0,01$ | $37,78 \pm 0,01$ | $-13,21 \pm 0,02$ |
| Casa particular.<br>Fachada oeste.<br>Substrato          | $78,83 \pm 0,04$ | $3,11 \pm 0,01$  | $14,39 \pm 0,02$ | $14,73 \pm 0,02$ | $24,56 \pm 0,04$ | $0,97 \pm 0,08$   |

Notas: Tonos rojos (+ $a^*$ ), tonos verdes (- $a^*$ ), tonos amarillos (+ $b^*$ ) y tonos azules (- $b^*$ ). Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas.

Se aprecia cómo los valores del substrato difieren entre sí. Aunque los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  son similares, la luminosidad ( $L^*$ ) y el índice de blanco (WI) son menores en el substrato de la Colegiata. Esto se puede observar más claramente en las figuras 41-43. El color de las pátinas está caracterizado por unos índices de amarillo altos entre 35 y 60 unidades, hay un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto a sus respectivos substratos lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. Con respecto a la luminosidad se produce una disminución en la pátina de la casa adosada con respecto a su substrato mientras que en la Colegiata los valores de luminosidad de la pátina y del substrato son muy similares, pero con un cierto incremento de la luminosidad en la pátina. Comparando ambas pátinas se observa como el índice de amarillo es más alto en la pátina de la Colegiata que en la de la casa adyacente, dónde además la luminosidad es mayor.

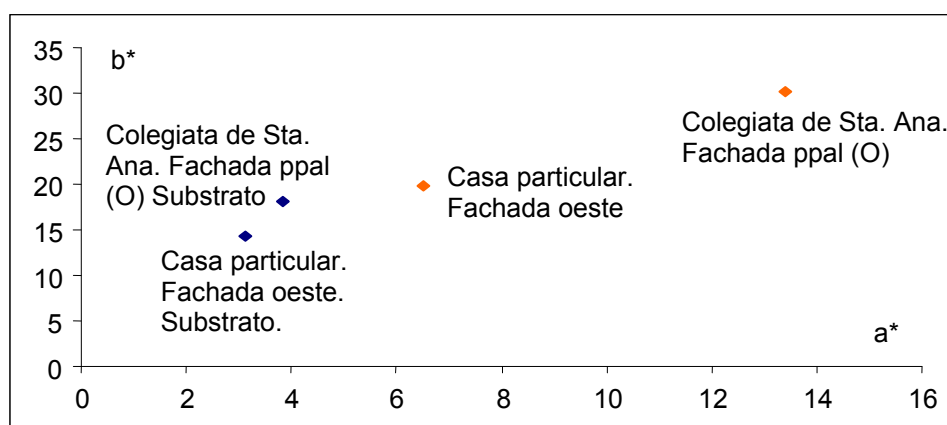


Fig. 41. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de las muestras de la Colegiata de Santa Ana y la casa adyacente a ésta (Peñaranda de Duero, Burgos).



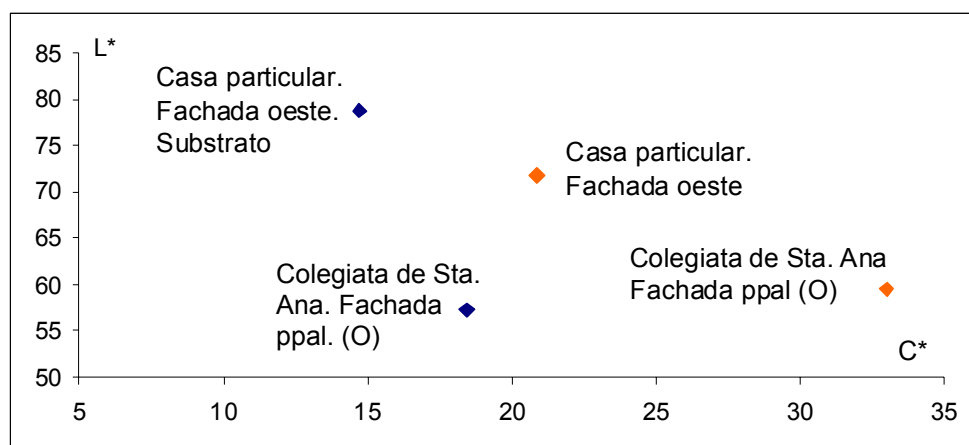


Fig. 42. Representación de la luminosidad (L\*) frente al croma (C\*) de las medidas de las muestras de la colegiata de Santa Ana y la casa adyacente a ésta (Peñaranda de Duero, Burgos).

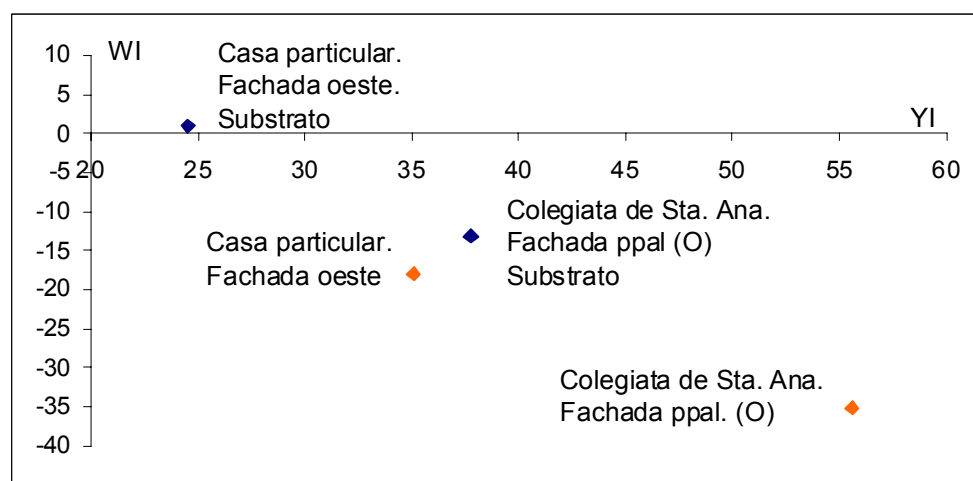


Fig. 43. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las medidas de las muestras de la colegiata de Santa Ana y la casa adyacente a ésta (Peñaranda de Duero, Burgos).

El análisis mineralógico revela que el substrato de la pátina de la colegiata de Santa Ana está compuesto por cuarzo y calcita mientras que el substrato de la pátina de la casa particular está compuesto principalmente por calcita y el cuarzo se presenta en baja proporción. En cuanto al análisis de la pátina de la Colegiata únicamente se encuentra calcita y cuarzo aunque no se descarta la presencia de otro componente de baja cristalinidad a la luz de los datos obtenidos con el análisis petrográfico realizado mediante diversas técnicas de microscopía. En la pátina de la casa particular la mineralogía se compone de calcita, cuarzo y oxalato cálcico monohidratado, whewellita.

El substrato de la Colegiata de Peñaranda de Duero es similar al de las iglesias estudiadas de Aranda de Duero, aunque con el esqueleto algo más denso; es una arenisca calcárea subarcósica con cemento calcítico tipo blocky microcristalino, que contiene como accesorios limeclast, posibles gravels y fragmentos de roca metamórfica (metacuarcita con moscovita) (Fig. 44 a). Se distinguen fragmentos de fósiles no identificables. Sin embargo, el substrato de la casa adosada es una caliza que podría describirse como una caliza microcristalina inequigranular hipidiotópica (**Friedman, 1965**) con un porcentaje estimado de un 3% de cuarzo (Fig. 44 b).

Las pátinas de la Colegiata de Peñaranda (Fig. 44 a y 45) son continuas, recubriendo por completo el substrato. La pátina se adapta la topografía del substrato mostrando, como consecuencia, un aspecto rugoso (Fig. 44 y 45 a), pero cuando el espesor de la pátina tiene cierta entidad la morfología externa es lisa (Fig. 45 b). En algunos puntos se distinguen dos capas, una de ellas continua de color marrón con un espesor mínimo, medio y máximo de 12, 45 y 95  $\mu\text{m}$  respectivamente. No presenta una estructura interna definida, no presenta fisuración y el contacto con el substrato es irregular, rellenando huecos y pequeñas fisuras en la parte superficial del substrato. Sobre esta capa se observa, en algunos puntos, otra capa de color anaranjado (Fig. 45 b) discontinua con un espesor medio de 12  $\mu\text{m}$ . La pátina de la casa adyacente (Fig. 44 b) se caracteriza por estar constituida de una sola capa continua, de color naranja y de aspecto exterior liso, su espesor oscila entre 16  $\mu\text{m}$  y 65  $\mu\text{m}$ . No presenta estructura interna definida, ni fisuración y el contacto con la caliza subyacente es irregular.

Si se observan estas pátinas por medio de microscopia electrónica, se aprecia cómo, efectivamente, en la pátina de la colegiata de Santa Ana se distinguen dos capas, la interior continua y la exterior discontinua (Fig. 46 a y b). La capa interna es rica en P y además presenta, en mayor proporción: Ca, Si, Al, K y Fe y, en menor proporción: S y Mg. En la capa externa la cantidad de P es mínima pero también se detecta Ca, Si, Al, K, Fe y Mg, y aunque no se detecta S, sí se detecta Cl (Fig. 46 c y d). Al analizar la capa interna más en detalle se observa que su composición no es homogénea; así existen ciertas estructuras que presentan un aspecto filamentoso cuando se observan en lámina delgada (Fig. 47 a y b), cuya composición elemental es P y Ca mientras que el resto de la capa está compuesta principalmente de P, Ca, Si, Al, K y Fe (Fig. 47 c). También se distinguen pequeñas partículas de óxidos de Fe y óxidos de Ti (Fig. 47 d). El aspecto filamentoso que se observa en algunos puntos de la pátina, donde además parece que

estas fibras interactúan con los cristales de calcita dando lugar a golfos de corrosión podría hacer pensar que se trata de hifas de hongos que han cristalizado en forma de fosfato cálcico. Sin embargo, si se examinan estas estructuras en tres dimensiones, observando un fragmento de muestra y no una lámina delgada, se constata que no son fibras en sí, sino que se trata de una masa que rodea por completo los cristales. En la figura 48 se puede observar claramente esta morfología ya que se aprecia la estructura de la pátina alrededor de un hueco dejado por la pérdida de uno de estos cristales.

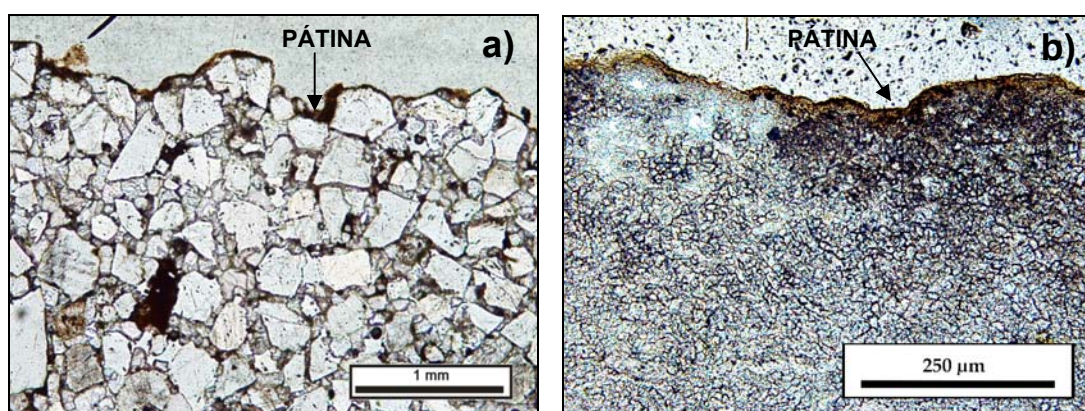


Fig. 44. Imágenes con nícoles paralelos de la arenisca que constituye el sustrato de la pátina en la colegiata de Santa Ana de Peñaranda de Duero (a) y de la caliza que constituye el sustrato de la pátina de la casa adosada a la Colegiata (b).

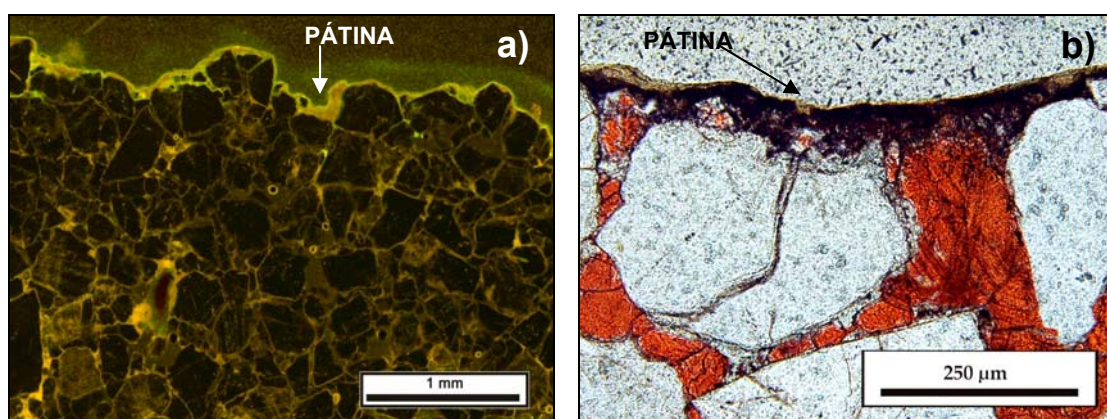


Fig. 45. Imágenes de la pátina en la colegiata de Santa Ana de Peñaranda de Duero. a) Imagen en la que se aprecia la mayor fluorescencia que presenta la pátina; b) detalle en el que se observan las dos capas de la pátina. La matriz calcítica se encuentra teñida con rojo de alizarina.



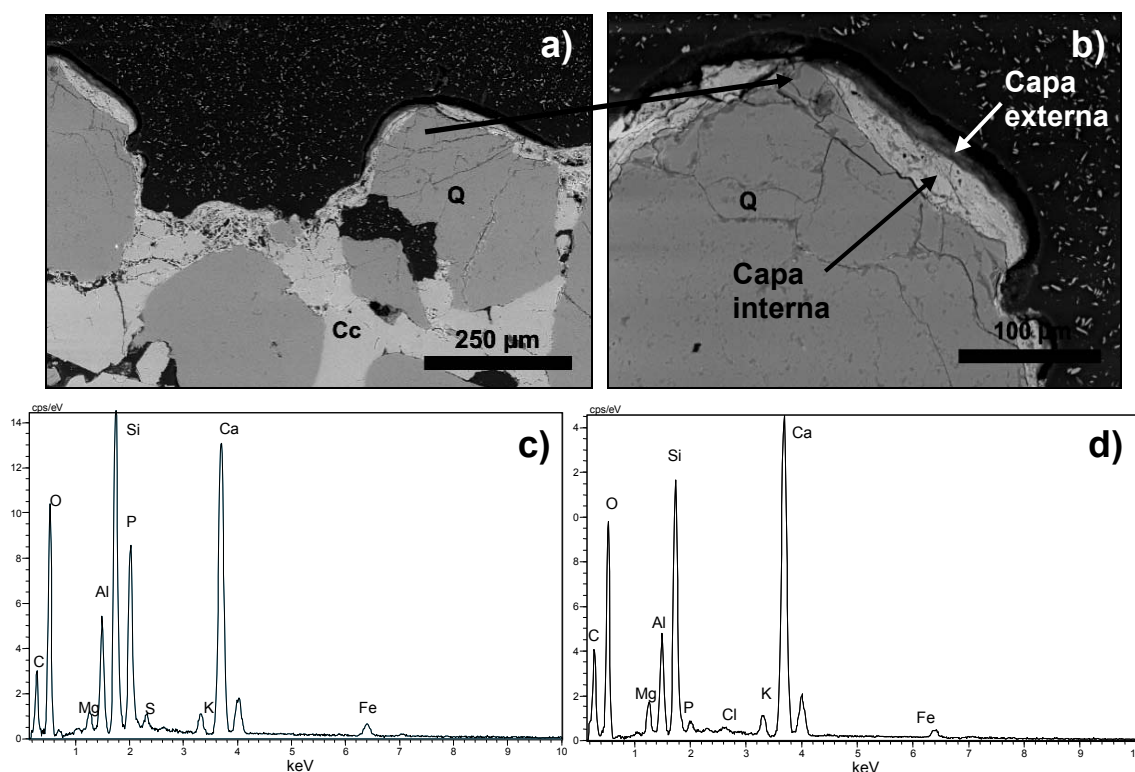


Fig. 46 a) Imagen SEM-BSE en la que se observa la pátina sobre la arenisca de la colegiata de Peñaranda de Duero; b) ampliación de la imagen a) en la que se identifican las dos capas de la pátina; c) y d) Espectros EDS de la capa interna (c) y de la externa (d). Cc: calcita, Q: cuarzo.

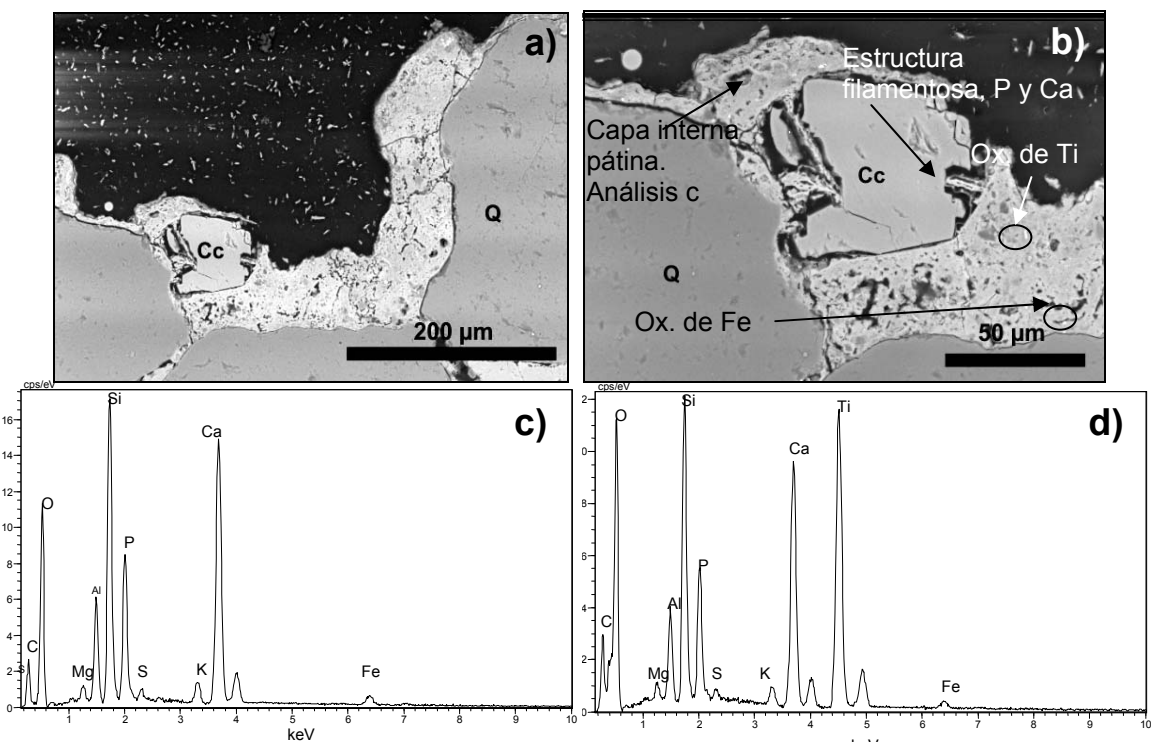


Fig. 47 a) Imagen SEM-BSE en la que se observa como filamentos de la pátina entran en contacto con un cristal de calcita; b) Ampliación de la imagen a) en la que se identifican los puntos de los análisis EDS c) y d) así como otras composiciones; c) y d) Espectros EDS de la capa interna de la pátina (c) y de una partícula de óxido de Ti (d). Cc: calcita, Q: cuarzo.

En la tabla de la figura 49, que refleja los resultados en óxidos de los análisis EDS señalados en la figura 48 b, se observa como aumenta progresivamente la cantidad de Si, Al y otros elementos hacia el exterior de la muestra mientras que en el contacto con la arenisca la pátina está compuesta básicamente por P y Ca (Fig. 49 a).

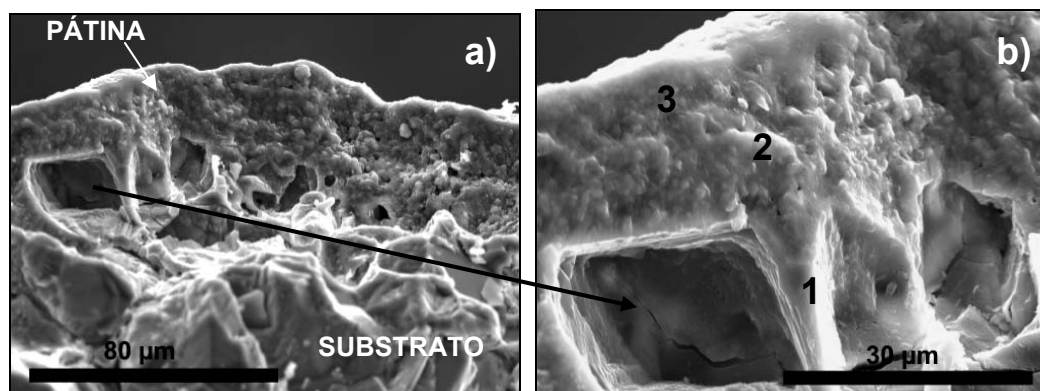
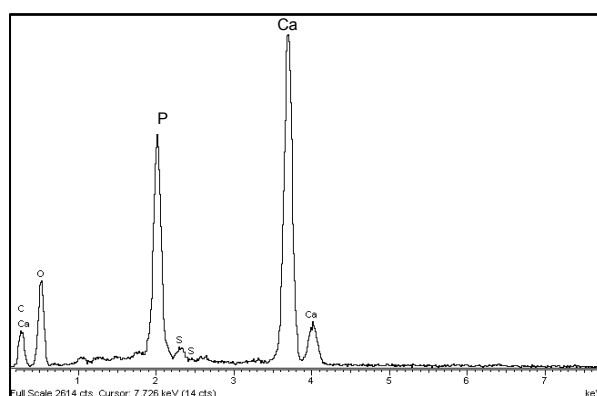


Fig. 48 a) Imagen SEM-SE en la que se observa la morfología de la pátina en tres dimensiones. Se observa como la morfología que en lámina delgada se aprecia como filamentosa es en realidad una capa que rodea todo el cristal. Esto se aprecia gracias al hueco que ha dejado la pérdida de un cristal en la muestra; b) Imagen ‘a’ aumentada en la que se encuentran marcados los puntos donde fueron tomados los espectros EDS a los que se hace referencia en el texto y en la siguiente figura.



| Análisis EDS (wt %)            | 1     | 2     | 3     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Na <sub>2</sub> O              | -     | 0,49  | 0,45  |
| MgO                            | -     | 0,45  | 0,50  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -     | 1,52  | 3,12  |
| SiO <sub>2</sub>               | -     | 4,26  | 6,79  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 22,72 | 13,72 | 6,88  |
| SO <sub>3</sub>                | 1,55  | 1,12  | 0,79  |
| K <sub>2</sub> O               | -     | 0,3   | 0,46  |
| CaO                            | 28,08 | 17,54 | 12,50 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -     | 0,44  | 0,91  |

Fig. 49. Espectro EDS mostrando el contenido elemental de la parte de la pátina próxima al substrato (punto 1 de la figura 48 b). Tabla con los resultados de los análisis semicuantitativos EDS indicados en la figura 48 b.

Al observar mediante microscopía electrónica las pátinas de la casa adosada a la Colegiata de Peñaranda de Duero se aprecia que poseen una textura diferente a estas últimas. Es una masa más heterogénea compuesta de una sola capa que parece ser más compacta en el exterior (Fig. 50 a y b) y más porosa hacia el interior. Existe cierto contenido en P (Fig. 50 c y d), sobre todo en la zona externa en la que además destaca el

incremento del contenido en Fe. En puntos de la superficie se detecta la presencia de sales como NaCl y el  $\text{CaCl}_2$ .

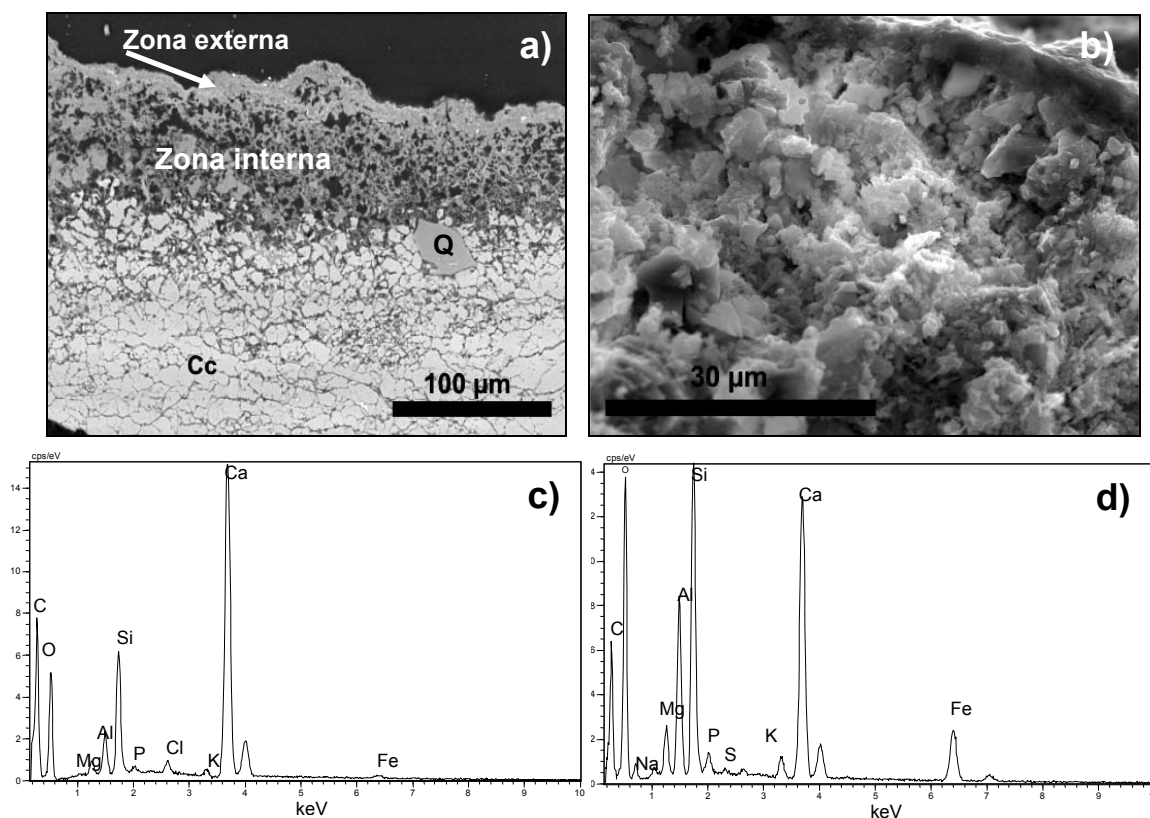


Fig. 50 a) Imagen SEM-BSE de una lámina delgada en la que se observa la diferencia textural entre la zona interna y externa de la pátina sobre la caliza de la casa adosada a la Colegiata de Peñaranda de Duero; b) Imagen SEM-SE de un fragmento de la misma pátina en la que se pueden apreciar cómo el borde exterior (esquina superior derecha) es más compacto; c) y d) Espectros EDS de la parte interna (c) y de la externa (d). Cc: calcita, Q: cuarzo.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 30 y 31. En la tabla 30 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar, mientras que en la tabla 31 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos.

Se detecta mayor contenido de P, K, Ti, Mn, Fe, Zn y Sr con respecto al sustrato en la pátina de la colegiata de Santa Ana, e incluso se detecta Pb en aunque en muy escasa cantidad (Fig. 51). De hecho, con microscopía electrónica no se ha podido confirmar la presencia de Pb ni de otros elementos como el Sr o el Zn que sí se detectan con esta técnica. La diferencia entre el contenido en Si de la pátina y el sustrato es escasa

debido a que el sustrato está compuesto en parte por granos de cuarzo. En el caso de la casa adosada se aprecia el aumento en la presencia de Si, K, Ti y Fe en la pátina. El aumento de P es escaso pero sí se detecta un notable ascenso del Cl (Fig. 51) lo que puede deberse al desarrollo de eflorescencias salinas, que, además, está en consonancia con la detección de sales mediante microscopía electrónica.

Tabla 30. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de Peñaranda de Duero.

|    | Colegiata de Santa Ana<br>BU-PE-01-S | Colegiata de Santa Ana<br>BU-PE-01-P | Casa particular<br>BU-PE-02-S | Casa particular<br>BU-PE-02-P |
|----|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Si | 1951                                 | 1657                                 | 920                           | 1267                          |
| P  | 120                                  | 1248                                 | 147                           | 567                           |
| S  | 6569                                 | 773                                  | 292                           | 417                           |
| Cl | 1447                                 | 383                                  | 1368                          | 3179                          |
| K  | 2323                                 | 6764                                 | 0                             | 7339                          |
| Ca | 318698                               | 201574                               | 655194                        | 351771                        |
| Ti | 1161                                 | 1450                                 | 752                           | 2033                          |
| Mn | 149                                  | 1608                                 | 65                            | 559                           |
| Fe | 2771                                 | 62661                                | 12444                         | 65578                         |
| Cu | 46                                   | 18                                   | 0                             | 0                             |
| Zn | 797                                  | 1409                                 | 119                           | 223                           |
| Sr | 11                                   | 159                                  | 165                           | 187                           |
| Pb | 0                                    | 28                                   | 0                             | 0                             |

Tabla 31. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Peñaranda de Duero.

|    | Colegiata de Santa Ana<br>BU-PE-01-P | Casa particular<br>BU-PE-02-P | Colegiata de Santa Ana<br>BU-PE-01-S | Casa particular<br>BU-PE-02-S | Colegiata de Santa Ana<br>BU-PE-01-P-S | Casa particular<br>BU-PE-02-P-S |
|----|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|
| Si | 8.22E-03                             | 3.60E-03                      | 6.12E-03                             | 1.40E-03                      | 2.1E-03                                | 2.20E-03                        |
| P  | 6.19E-03                             | 1.61E-03                      | 3.77E-04                             | 2.24E-04                      | 5.81E-03                               | 1.39E-03                        |
| S  | 3.83E-03                             | 1.19E-03                      | 2.06E-02                             | 4.46E-04                      | -1.67E-02                              | 7.40E-04                        |
| Cl | 1.90E-03                             | 9.04E-03                      | 4.54E-03                             | 2.09E-03                      | -2.64E-03                              | 6.95E-03                        |
| K  | 3.36E-02                             | 2.09E-02                      | 7.29E-03                             | 0.00E+00                      | 2.63E-02                               | 2.09E-02                        |
| Ca | 1.00E+00                             | 1.00E+00                      | 1.00E+00                             | 1.00E+00                      | 0.00E+00                               | 0.00E+00                        |
| Ti | 7.19E-03                             | 5.78E-03                      | 3.64E-03                             | 1.15E-03                      | 3.55E-03                               | 4.63E-03                        |
| Mn | 7.98E-03                             | 1.59E-03                      | 4.68E-04                             | 9.92E-05                      | 7.51E-03                               | 1.49E-03                        |
| Fe | 3.11E-01                             | 1.86E-01                      | 8.69E-03                             | 1.90E-02                      | 3.02E-01                               | 1.67E-01                        |
| Cu | 8.93E-05                             | 0.00E+00                      | 1.44E-04                             | 0.00E+00                      | -5.47E-05                              | 0.00E+00                        |
| Zn | 6.99E-03                             | 6.34E-04                      | 2.50E-03                             | 1.82E-04                      | 4.49E-03                               | 4.52E-04                        |
| Sr | 7.89E-04                             | 5.32E-04                      | 3.45E-05                             | 2.52E-04                      | 7.54E-04                               | 2.80E-04                        |
| Pb | 1.39E-04                             | 0.00E+00                      | 0.00E+00                             | 0.00E+00                      | 1.39E-04                               | 0.00E+00                        |

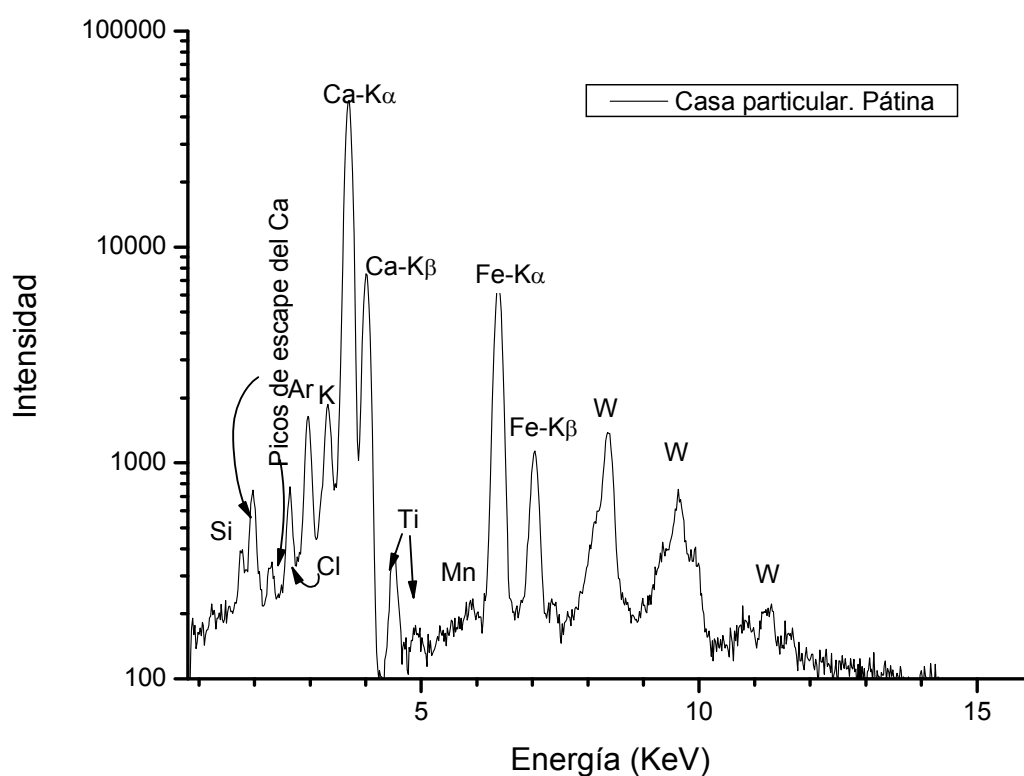


Fig. 51 Espectro EDXRF de la pátina de la fachada de la casa adosada a la colegiata de Santa Ana, Peñaranda de Duero.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección del Ca en todas las muestras. Se detectó Fe y Ti en alguno de los análisis puntuales realizados en la pátina de la casa particular adosada a la colegiata de Santa Ana (Fig. 52), aunque en muy baja cantidad. Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en las pátinas de la Colegiata. En las de la casa particular no se detectó P y el contenido de Si fue más bajo. Destacar que en el caso de la Colegiata en el análisis del primer pulso de láser no se detectaba P pero en los siguientes pulsos que profundizaban en la muestra si se detectaba este elemento químico (Fig. 53).

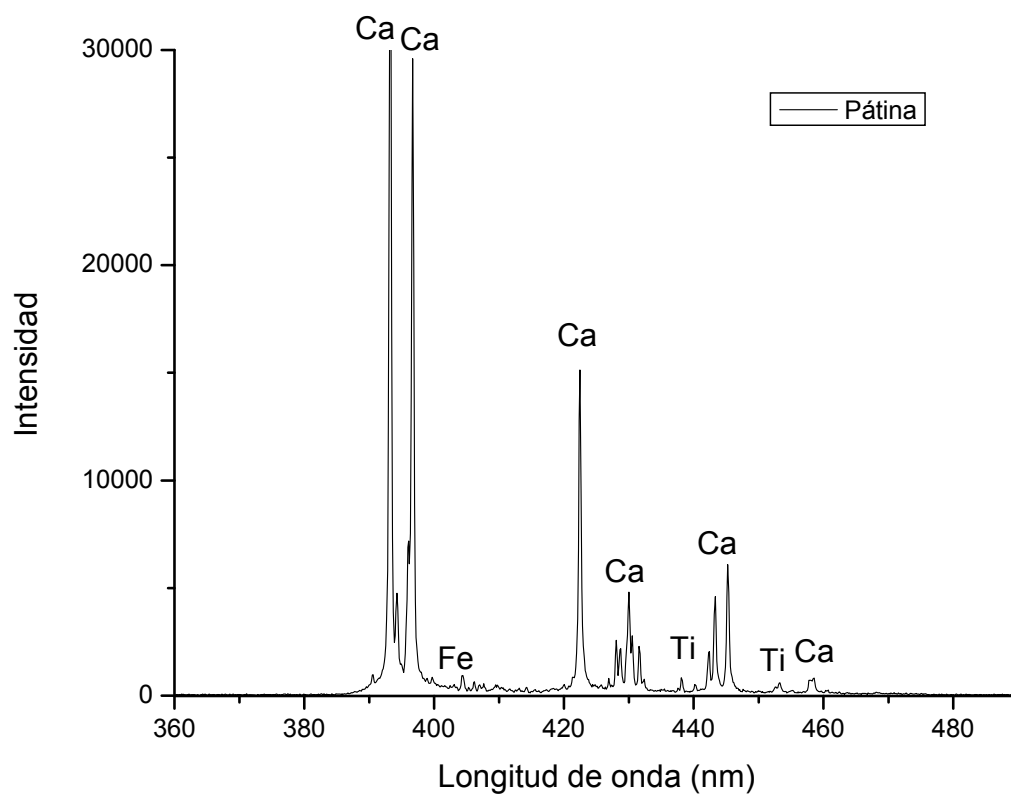


Fig. 52. Análisis LIBS de la pátina de la fachada de la casa particular adosada a la colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero). Centro 430 nm.

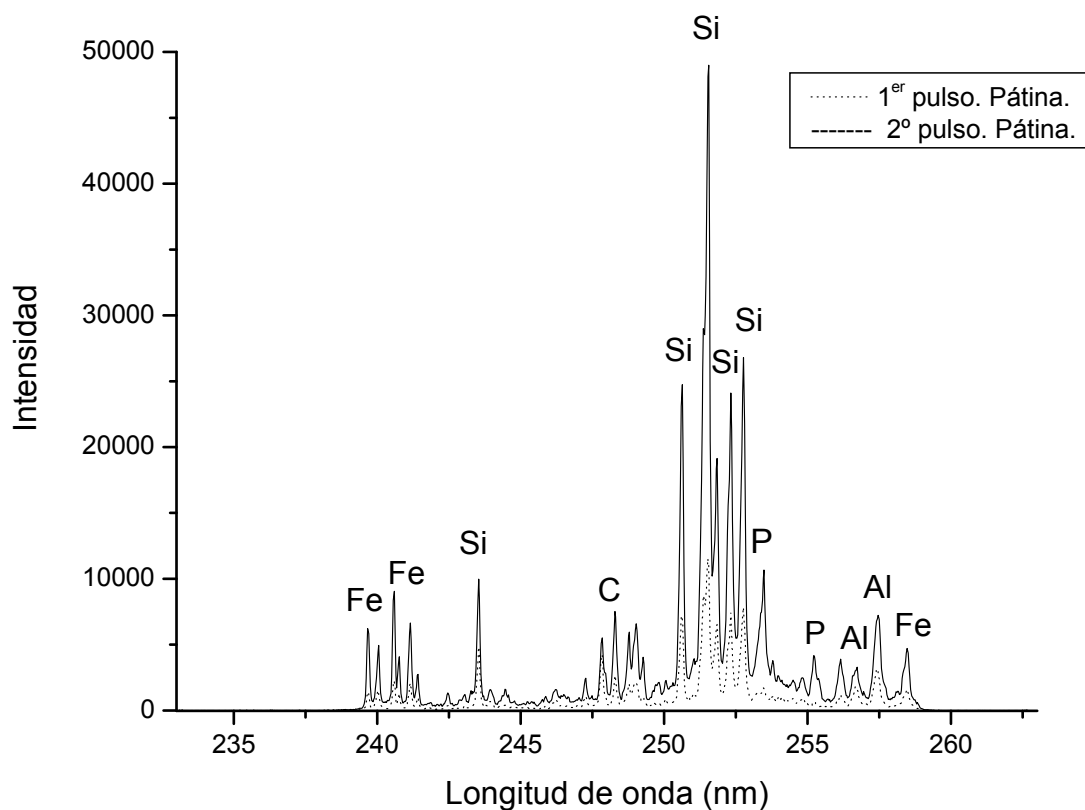


Fig. 53. Análisis LIBS de la pátina de la colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero). Centro 250 nm.

En las tablas 32 y 33 se muestran los resultados del análisis mediante cromatografía iónica.

Tabla 32. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de Peñaranda de Duero.

| Muestra (1 g/l)                 | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|---------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Colegiata de Santa Ana BU-PE-01 | -                | 16390,0         | -               | 15,0            | 32,4            | 67,3            | 15,5            |
| Casa particular BU-PE-02        | -                | 14251,8         | -               | 16,4            | 11,2            | 52,5            | 101,9           |

Tabla 33. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de Peñaranda de Duero.

| Muestra (1 g/l)                 | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|---------------------------------|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Colegiata de Santa Ana BU-PE-01 | -            | 6,9            | 8,0           | 1,5             |
| Casa particular BU-PE-02        | -            | 4,7            | 15,4          | 0,3             |

Como se puede apreciar en las tablas de resultados, existe mayor concentración de fosfatos en la pátina de la Colegiata que en la pátina de la casa particular, en la que se registra una mayor proporción de oxalatos. La concentración de sulfatos es parecida. En cuanto a los cationes se observa claramente la mayor proporción de Ca que existe en la pátina de la casa particular mientras que en la Colegiata es mayor el contenido en K y Mg.

#### 4.2.3 Pátinas de Covarrubias (Burgos)

##### 4.2.3.a Localización e historia. Contexto

La villa de Covarrubias (coordenadas UTM: 30T 457074, 4656336), recibe su nombre de la cantidad de cuevas excavadas en terrenos de color ocre-rojizo que se encuentran en los alrededores. Es conocida como Cuna de Castilla por su relevancia histórica y se sitúa en el Sur de la provincia de Burgos (Castilla y León, España), a 40 Km al sureste de Burgos capital junto al río Arlanza. Esta villa fue declarada conjunto histórico-artístico el 16 de Noviembre de 1965 (**BOE 16/11/1965**).

Se han encontrado vestigios de las épocas prehistórica y romana (**Gómez Oña, 1989**), pero el origen de esta villa es medieval. Fue fundada por el rey visigodo Chindasvinto, en el siglo VII, sobre los restos de un castro romano. Este rey edificó la iglesia visigótica de San Cosme y San Damián, sobre la que posteriormente se erigiría la Colegiata del mismo nombre, y fortificó el casco urbano. En el siglo VIII fue arrasada por los musulmanes que destruyeron su muralla. Fue en el siglo IX cuando Alfonso III, el Magno, recuperó el territorio y ya, en el siglo X, Fernán González y su hijo, el conde García Fernández, convirtieron a Covarrubias en capital del primer Infantado de Castilla y cabeza de uno de los señoríos monásticos más importantes. En Covarrubias existen casas construidas en piedra y adobe, y destacan como monumentos la Colegiata de San Cosme y San Damián terminada de construir en el año 1480 (**Gómez Oña, 1989**), el torreón de Fernán González, una torre vigía que, tras sucesivas reformas desde que empezó a ser construida, conserva la estructura definitiva obtenida con la reedificación que Fernán González hiciera en el siglo X. Tanto la Colegiata como el torreón fueron restaurados en los años 70 del siglo XX. En Covarrubias también se encuentra la iglesia de Santo Tomás o Tomé, en la que se encontraron pátinas cubriendo sus muros. Esta iglesia, que fue el resultado de la promulgación de los fueros por parte de Doña Sancha en el año 1148, sólo conserva de su estructura primitiva la capilla absidal que es románica. La actual iglesia de fábrica gótica se construyó en el siglo XV. Fue declarada Monumento Histórico-Artístico el 3 de Junio de 1931 (**Gaceta de Madrid de 4 de Junio de 1931**). En el año 1978 se inició la restauración completa de esta iglesia, que amenazaba ruina, de la cual se hizo cargo la Dirección General de Patrimonio Artístico y Cultural en colaboración con la parroquia.



#### 4.2.3.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

Las pátinas muestreadas en esta villa procedieron de la iglesia de Santo Tomás donde a pesar de la restauración todavía se conservaban restos de éstas. Se observaron pátinas en los muros tanto de la iglesia como del pequeño muro que la rodea y que enmarca la escalera de acceso a la misma (Fig. 54). Aunque el estado de conservación no era bueno (Fig. 55) todavía se conservaba gran parte de la superficie patinada en el muro exterior (orientación sur) mientras que en la propia fachada sur de la iglesia de Santo Tomás los restos eran escasos (Fig. 56).



Fig. 54. Imagen de la iglesia parroquial de Santo Tomás de Covarrubias (Burgos).

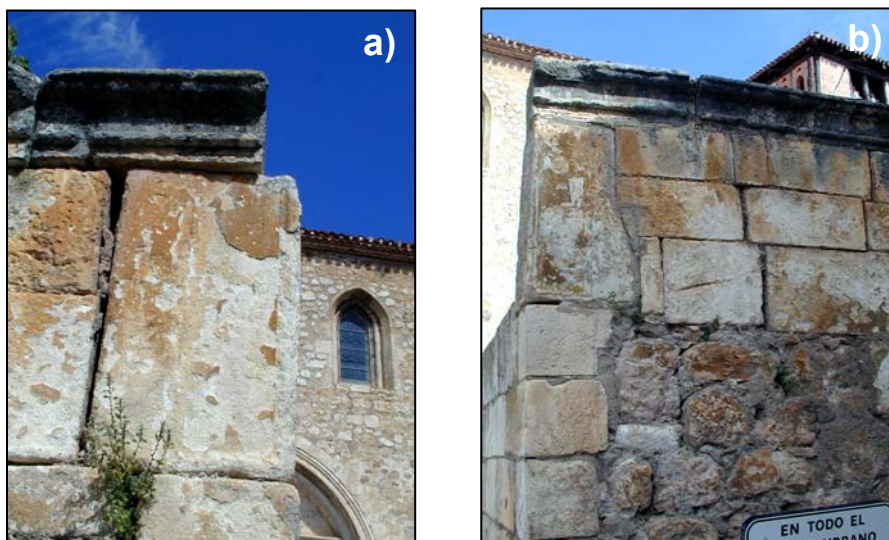


Fig. 55. Imágenes de detalle del muro exterior que rodea la iglesia y que presenta la superficie patinada correspondiendo a) al muro situado a la derecha de la escalera de acceso y b) al muro situado a la izquierda de la misma.

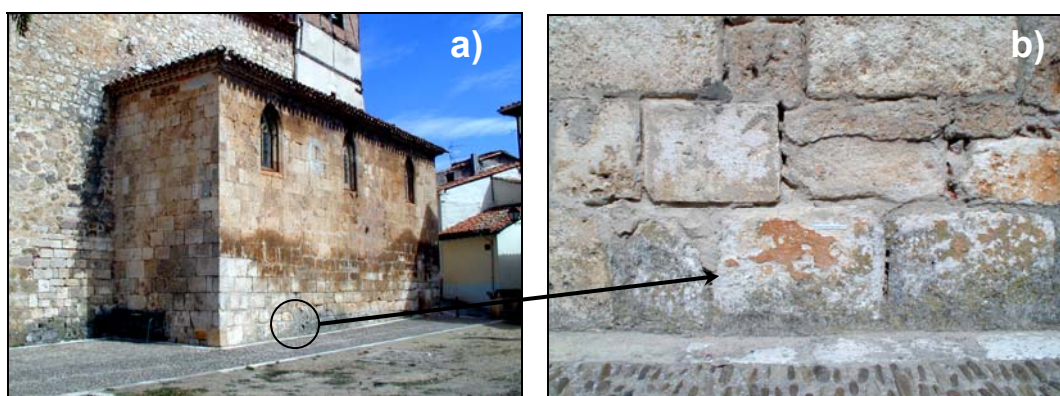


Fig. 56 a) Imagen de detalle del muro de la iglesia de Santo Tomás donde se han encontrado pátinas; b) superficie patinada del muro; como se puede apreciar los restos son escasos.

En la tabla 34 se muestran los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del sustrato. El sustrato del muro exterior y el de la fachada presentan diferencias entre sí. El sustrato del muro exterior presenta mayor luminosidad e índice de blanco que el de la fachada de la iglesia, mientras que el sustrato de la fachada presenta valores de  $a^*$  y  $b^*$  más altos y, por tanto, de la  $C^*$ . Esto se puede observar más claramente en las figuras 57-59. A pesar de que el color de los sustratos difiere ligeramente entre sí, son más notable las diferencias de color de los sustratos con las pátinas. El color de las pátinas está caracterizado por unos índices de amarillo altos entre 35 y 50 unidades, hay un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto al sustrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. Con respecto a la luminosidad se produce una disminución en la pátina con respecto a su sustrato. La pátina de la fachada y la situada a la izquierda del muro exterior son muy semejantes, mientras que en la situada a la derecha se aprecia una disminución de  $a^*$ ,  $C^*$  y del índice de amarillo y un aumento del índice de blanco. Esto se explica debido a la presencia de cierta suciedad acumulada sobre ella.

La roca que conforma el sustrato de las muestras tomadas está formada por calcita, aunque en el muro exterior, en la zona de la derecha de la escalera, se ha detectado también yeso. En cuanto a la pátina, la composición mineralógica que presenta es calcita y wedellita en el muro exterior y, calcita, wedellita y whewellita en la fachada de la iglesia. En la pátina del muro situado a la derecha de la escalera también se detecta yeso. La presencia de yeso tanto en el sustrato como en la pátina, unido al cambio de

color por suciedad en forma de polvo blanco y a la apariencia de la superficie muestreada, induce a pensar que esta suciedad no es más que polvo de yeso depositado sobre la superficie y que, por tanto, no es característico de la pátina o del sustrato en sí mismos.

Tabla 34. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Covarrubias, Burgos).

| Muestras   | $L^*$            | $a^*$            | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Igl. Sto. Tomás.<br>Muro exterior,<br>izquierda escalera | $61,35 \pm 0,81$ | $13,62 \pm 0,2$  | $28,04 \pm 0,43$ | $31,17 \pm 0,47$ | $48,71 \pm 0,82$ | $-25,85 \pm 0,67$ |
| Igl. Sto. Tomás.<br>Muro exterior,<br>derecha escalera   | $61,23 \pm 2,77$ | $7,26 \pm 1,40$  | $18,53 \pm 1,29$ | $19,91 \pm 1,91$ | $36,05 \pm 0,21$ | $-12,95 \pm 1,00$ |
| Igl. Sto. Tomás.<br>Fachada                              | $60,40 \pm 0,65$ | $14,39 \pm 0,67$ | $23,58 \pm 1,66$ | $27,63 \pm 1,79$ | $45,81 \pm 2,66$ | $-24,62 \pm 2,93$ |
| Igl. Sto. Tomás.<br>Muro exterior.<br>Substrato          | $88,13 \pm 0,01$ | $0,63 \pm 0,01$  | $8,34 \pm 0,01$  | $8,37 \pm 0,01$  | $13,37 \pm 0,02$ | $33,89 \pm 0,04$  |
| Igl. Sto. Tomás.<br>Fachada.<br>Substrato                | $79,22 \pm 0,82$ | $3,11 \pm 0,16$  | $17,88 \pm 0,26$ | $18,15 \pm 0,30$ | $29,58 \pm 0,59$ | $-10,28 \pm 1,04$ |

Notas: Tonos rojos (+ $a^*$ ), tonos verdes (- $a^*$ ), tonos amarillos (+ $b^*$ ) y tonos azules (- $b^*$ ).

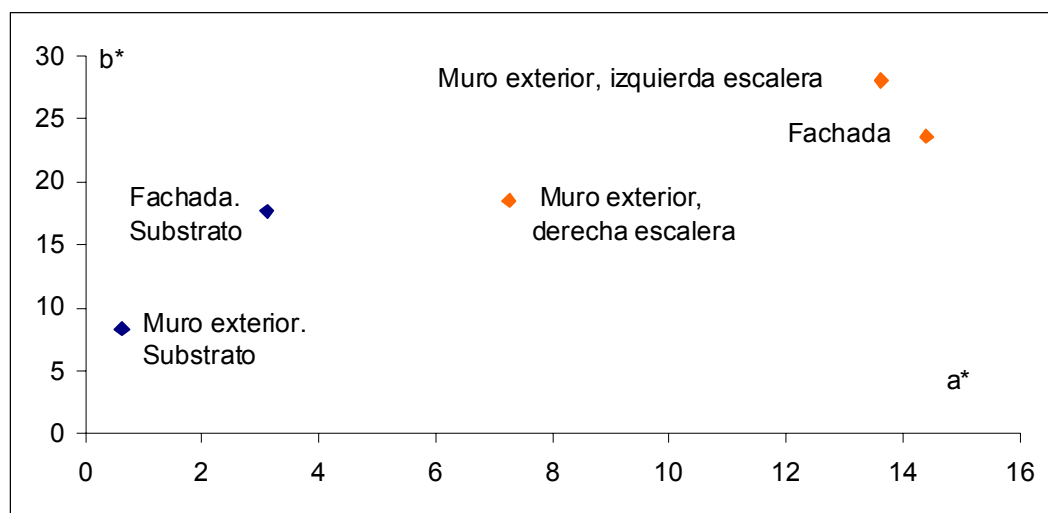


Fig. 57. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Covarrubias, Burgos).

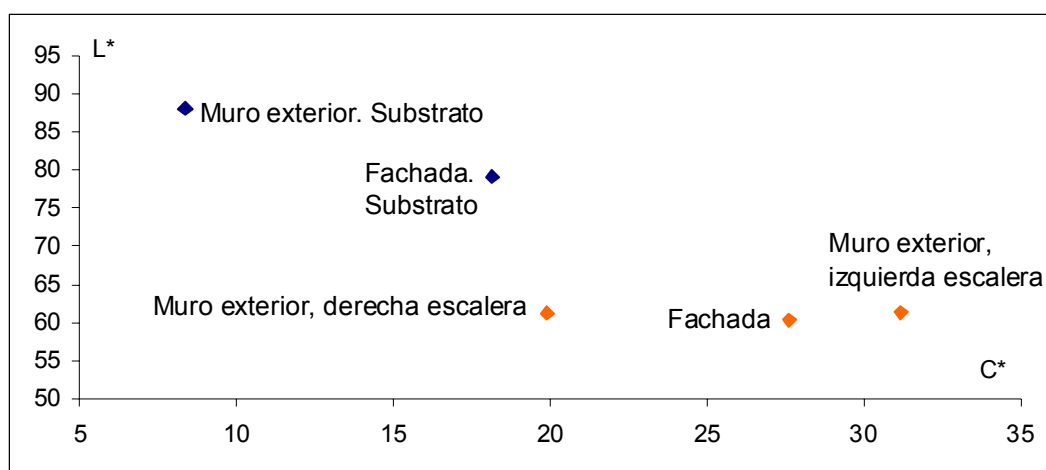


Fig. 58. Representación de la luminosidad (L\*) frente al croma (C\*) de las medidas de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Covarrubias, Burgos).

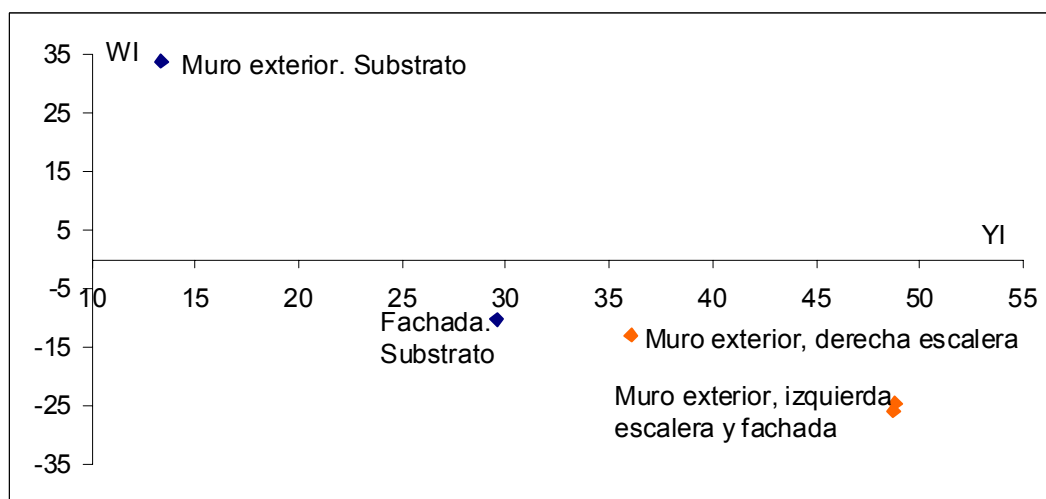


Fig. 59. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las medidas de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Covarrubias, Burgos).

La roca sobre la que se encuentran las pátinas (Fig. 60) es una bioesparita, siguiendo la clasificación de **Folk (1959)**, con cemento esparítico de tipo mosaico o sintaxial; presenta porosidad interpartícula, en la que ocasionalmente se ha desarrollado cemento de tipo drusy, y porosidad intrapartícula. Se encuentran placas de equinodermos micritizados y con cemento marginal de recrecimiento sintaxial (cemento tipo rim). Además de los equinodermos se encuentran algas rojas, briozoos, moluscos y foraminíferos (miliólidos). Es muy probable que se trate de la caliza de Hontoria.



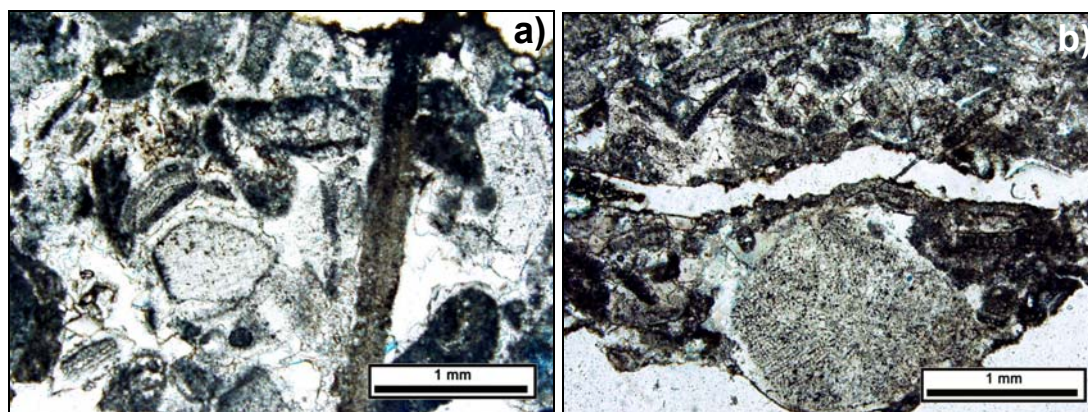


Fig. 60. Imágenes con nícoles paralelos de la bioesparita que constituye el sustrato de la pátina en la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias. En la imagen b) se observa una fisura paralela a la superficie que facilita la pérdida de parte del sustrato.

Las pátinas de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Fig. 61 a) son continuas y recubren por completo el sustrato. La morfología externa es rugosa de aspecto grumoso (Fig. 61 b). En algunos puntos se distinguen dos capas, una de ellas continua de color marrón-naranja con espesor mínimo, medio y máximo de 12, 50 y 100  $\mu\text{m}$  respectivamente (Fig. 61 c). Esta capa no presenta una estructura interna definida ni fisuración. La otra capa, de color marrón oscuro, tiene un espesor mínimo de 12 $\mu\text{m}$ , espesor medio de 20  $\mu\text{m}$  y espesor máximo de 40 $\mu\text{m}$ . Esta capa no es continua y se encuentra dispuesta de dos formas, en las pátinas del muro exterior se encuentra tanto por encima, como por debajo de la capa anaranjada o atravesando la misma, mientras que en la pátina de la fachada de la iglesia siempre se encuentra por debajo de la capa anaranjada, en contacto con el sustrato, siendo este contacto irregular (Fig. 62 a) Mediante el estudio con microscopía de fluorescencia se comprueba que la pátina no presenta fisuraciones (Fig. 62 b).

El estudio de las muestras en lámina delgada mediante microscopia electrónica muestra cómo algunas zonas de las pátinas del muro exterior están formadas por una sola capa (Fig. 63). En la figura 63 a se muestra una imagen de la pátina del muro lado derecho, y en la figura 63 b una imagen de la pátina del muro situado en el lado izquierdo de la escalera, similar a la anterior, aunque con mayor aumento. Estas pátinas presentan una composición en su mayor parte homogénea y rica en Ca. En la tabla de la figura 64 se muestra el porcentaje en peso de los óxidos de los componentes mayoritarios detectados con los espectros EDS. Además de la composición principal de

esta capa más homogénea se distinguen pequeñas partículas formadas por óxidos de Fe y Ti. Otras partículas que se pueden observar son las de silicatos como la que se observa en la figura 63 c cuyo análisis indica que podría tratarse de un feldespato potásico (Fig. 63 d).

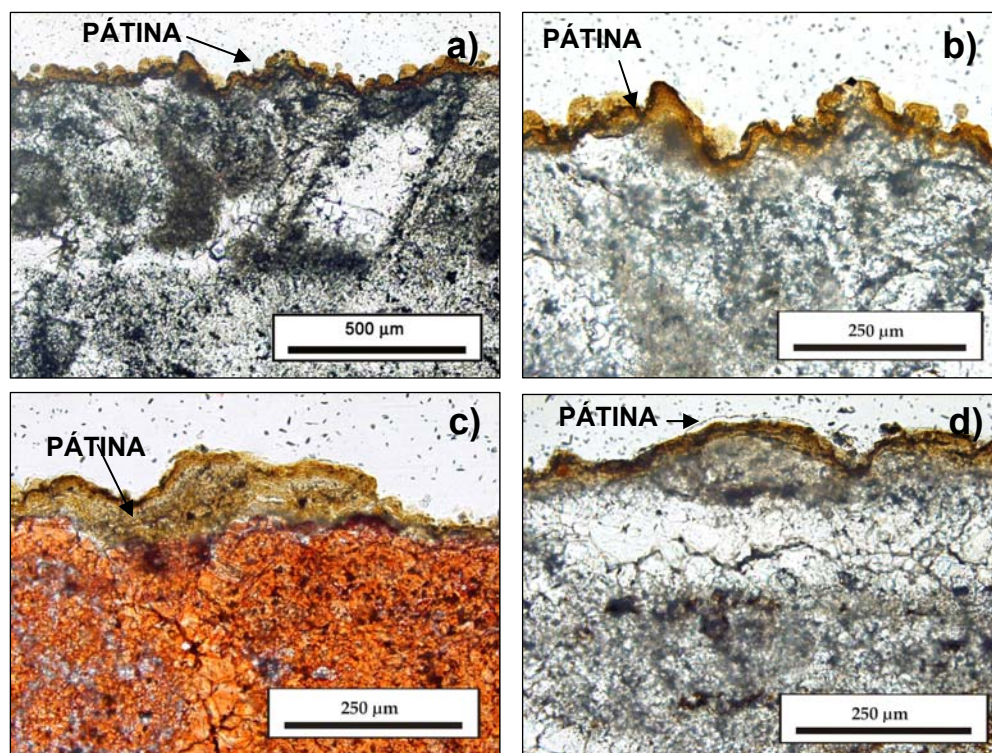


Fig. 61. a) Imagen general en la que se aprecia la continuidad de la pátina de la iglesia de Santo Tomás; b) detalle de la pátina del muro exterior, parte izquierda, en la que se aprecia el aspecto externo rugoso y la existencia de dos capas, una continua naranja y otra discontinua marrón; c) imagen mostrando el máximo espesor que puede adquirir esta pátina; d) imagen del aspecto que presenta la pátina en el muro exterior, a la derecha de la escalera. Todas las imágenes fueron tomadas con nicoles paralelos.

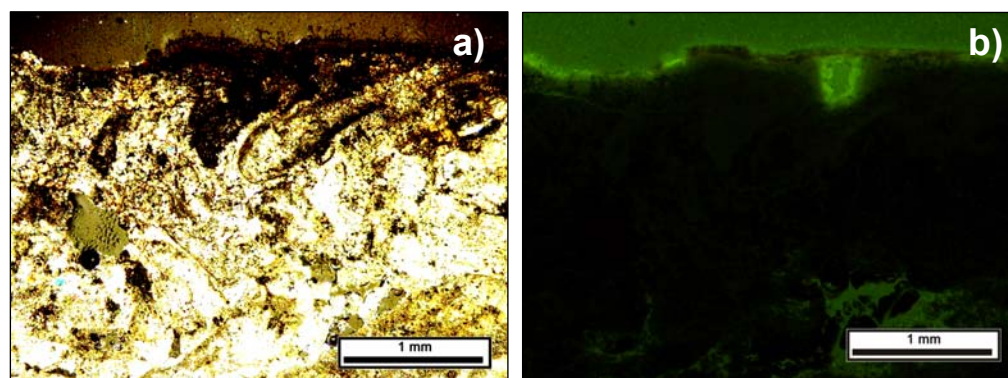


Fig. 62. a) Imagen con nicoles cruzados de la pátina de la fachada de la iglesia de Santo Tomás en la que se observa la existencia de una capa externa anaranjada y una capa interna marrón; b) imagen tomada con el microscopio de fluorescencia en la que se observa que no existe fisuración de las pátinas de la iglesia de Santo Tomás.



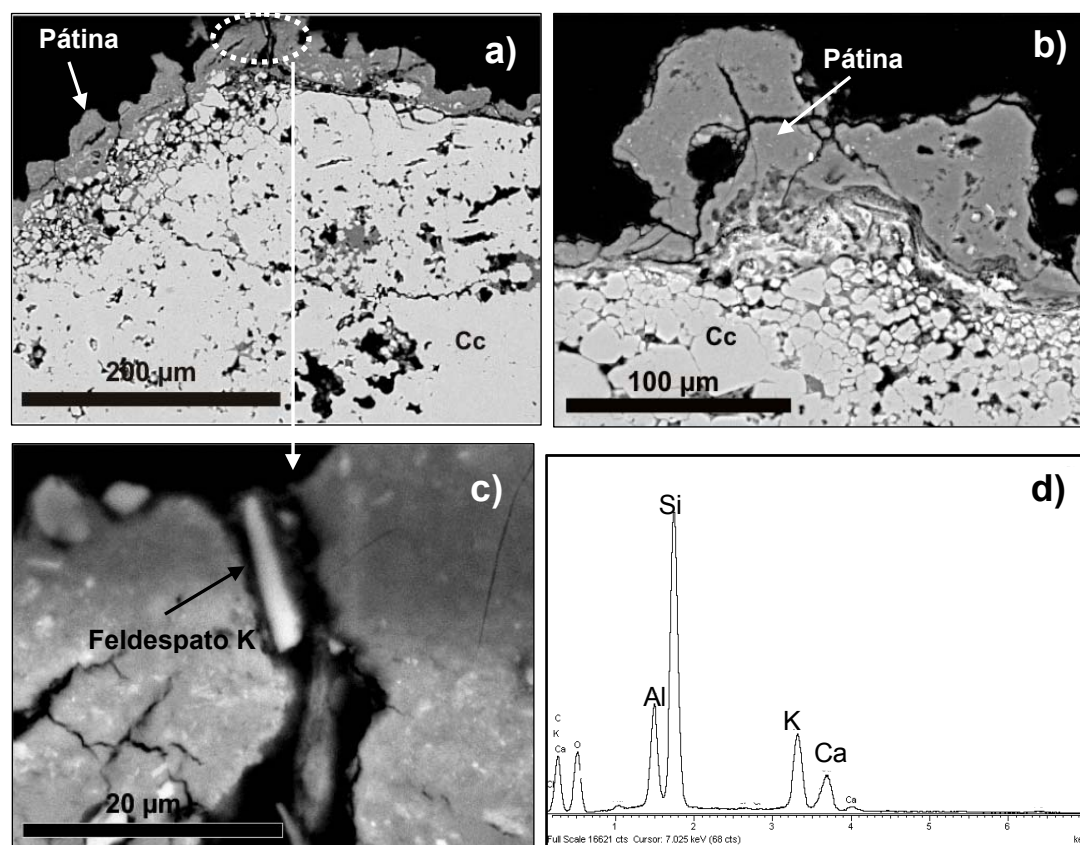


Fig. 63. a) Imagen SEM-BSE en la que se observa como una sola capa que constituye la patina del muro exterior (izquierda escalera) de la iglesia de Santo Tomás; b) Imagen SEM-BSE en la que se aprecia como la pátina situada en el muro (derecha escalera) es similar a la de la izquierda; c) detalle de a) (señalado con círculo); se aprecia un cristal de feldespato potásico; d) espectro EDS del feldespato en el que el Ca debe pertenecer a la matriz de que le rodea.

La pátina de la fachada sí que está compuesta por dos capas, tal como se apreciaba con microscopía óptica (Fig. 64), la capa interna es rica en P, como muestra su espectro EDS (Fig. 65 a), mientras que la capa externa presenta una composición y aspecto similar a las pátinas que constituían el muro exterior con la particularidad de que presenta un bandeo composicional que se distingue porque existen zonas claras y oscuras. Esta capa externa presenta, al igual que la pátina de las muestras del muro exterior, óxidos de Fe y Ti, pero también numerosas partículas de sulfato de Ba asociadas con mínimas cantidades de Sr (Fig. 65 b). En la figura 65 c y d se muestran los espectros composicionales correspondientes a las zonas claras (tono gris claro en el modo SEM-BSE) y oscuras (tono gris oscuro en el modo SEM-BSE) de la capa exterior. En la tabla de la figura 64 se muestra el porcentaje en peso de los principales óxidos de los espectros EDS de las zonas clara y oscura al igual que se hacía con los espectros de las pátinas del muro.

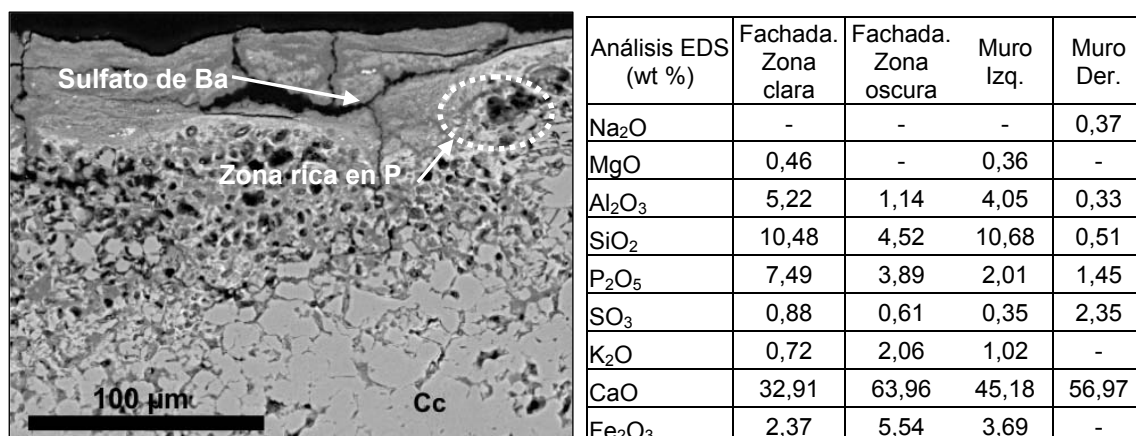


Fig. 64. Imagen SEM-BSE en la que se observa la pátina de la fachada de la iglesia de Santo Tomás (Covarrubias), con una capa exterior que presenta dos tonalidades, dispuestas en bandas, correspondientes con diferencias composicionales a las que se ha denominado zona clara y oscura, y otra capa interna más rica en P. La tabla situada a su derecha muestra el porcentaje en peso de los óxidos más relevantes presentes en la pátina de las figuras 63 a (muro izq.), 63 b (muro der.) y de las dos zonas de la capa exterior de esta misma figura.

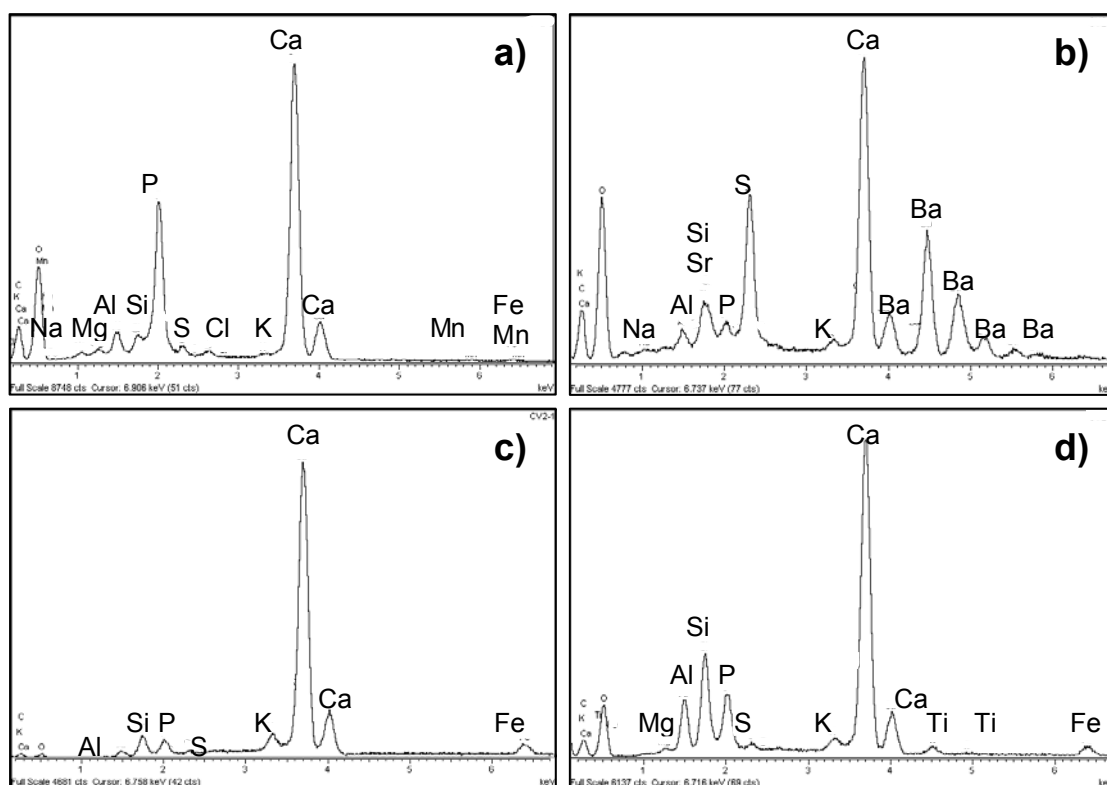


Fig. 65. Espectros EDS correspondientes a distintos análisis efectuados sobre la lámina delgada que muestra la figura 64 (muestra de la fachada). a) Espectro de la zona rica en P; b) corresponde con sulfato de Ba; c) espectro correspondiente a las zonas oscuras de la capa externa de la pátina; d) espectro correspondiente a las zonas claras de la capa externa de la pátina.



Si comparamos los resultados mostrados en esta tabla se observa cómo la pátina del muro derecho está enriquecida en S mientras que la pátina del muro izquierdo presenta valores más altos de Si y Al y ambas presentan valores bajos de P, mientras que en la pátina de la fachada, en las zonas claras de la capa exterior, destaca un enriquecimiento en P Al y Si con respecto a la de las zonas oscuras donde el contenido en P es menor y aumenta el contenido en Fe. A pesar de las diferencias entre ellas existe un ligero incremento en la cantidad de P presente con respecto a las pátinas del muro exterior. Si se observan fragmentos de estas pátinas con microscopía electrónica se aprecia cómo presentan un aspecto cubriente y homogéneo en superficie. Esto se puede observar en la figura 66. Otro detalle observado es que en las muestras pertenecientes a la pátina del muro situado a la derecha de la escalera hay cristales lenticulares de yeso relleno de poros (Fig. 67 a) y también en superficie (Fig. 67 b) probablemente procedentes de la suciedad mencionada anteriormente.

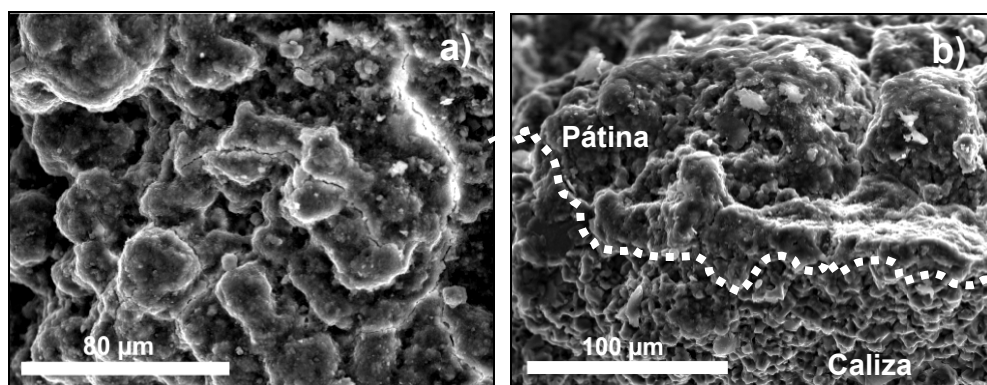


Fig. 66. a) Imagen SEM-SE de un fragmento de muestra en el que se observa la morfología en superficie de la pátina, ésta es grumelar pero cubriente; b) Imagen SEM-SE de un fragmento, en la que se aprecia en perfil el contacto entre la pátina y la piedra caliza sobre la que se encuentra.

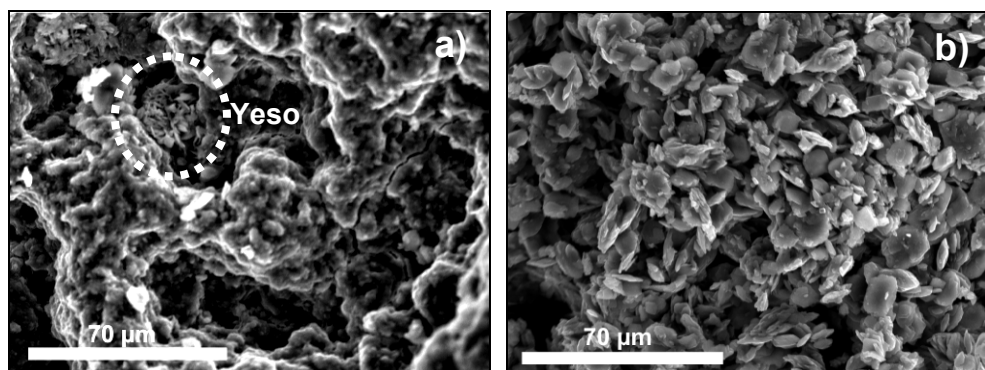


Fig. 67. a) Imagen SEM-BSE en la que se aprecia un fragmento de la pátina del muro situado a la derecha de la escalera donde hay formación de cristales de yeso en los poros; b) imagen de la misma pátina, en esta ocasión los cristales de yeso de forma lenticular se encuentran en la superficie exterior.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 35 y 36. En la tabla 35 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar mientras que en la tabla 36 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos. Se usó la misma medida del sustrato para todos los puntos al tratarse del mismo tipo de roca, pero hay que tener en cuenta que esta medida presenta un exceso de S ya que se utilizó el sustrato del muro derecho.

Tabla 35. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de Covarrubias.

|    | Muro izquierda<br>BU-CO-01-S | Muro izquierda<br>BU-CO-01-P | Muro derecha<br>BU-CO-02-S | Muro derecha<br>BU-CO-02-P | Fachada<br>BU-CO-04-S | Fachada<br>BU-CO-04-P |
|----|------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Si | 178                          | 803                          | 178                        | 400                        | 178                   | 1074                  |
| P  | 353                          | 331                          | 353                        | 252                        | 353                   | 1273                  |
| S  | 19314                        | 404                          | 19314                      | 10237                      | 19314                 | 622                   |
| Cl | 462                          | 544                          | 462                        | 2849                       | 462                   | 1765                  |
| K  | 0                            | 2102                         | 0                          | 2155                       | 0                     | 6442                  |
| Ca | 322541                       | 523688                       | 322541                     | 298815                     | 322541                | 326380                |
| Ti | 0                            | 767                          | 0                          | 463                        | 0                     | 1733                  |
| Mn | 9                            | 434                          | 9                          | 277                        | 9                     | 2799                  |
| Fe | 737                          | 28343                        | 737                        | 27409                      | 737                   | 60623                 |
| Cu | 0                            | 0                            | 0                          | 0                          | 0                     | 0                     |
| Zn | 0                            | 324                          | 0                          | 137                        | 0                     | 1650                  |
| Sr | 173                          | 185                          | 173                        | 287                        | 173                   | 305                   |
| Pb | 0                            | 0                            | 0                          | 0                          | 0                     | 24                    |

Tabla 36. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Covarrubias.

|    | Muro izquierda<br>BU-CO-01-P | Muro derecha<br>BU-CO-02-P | Fachada<br>BU-CO-04-P | Muro izquierda<br>BU-CO-01-S | Muro derecha<br>BU-CO-02-S | Fachada<br>BU-CO-04-S | Muro izquierda<br>BU-CO-01-P-S | Muro derecha<br>BU-CO-02-P-S | Fachada<br>BU-CO-04-P-S |
|----|------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Si | 1.53E-03                     | 1.34E-03                   | 3.29E-03              | 5.52E-04                     | 5.52E-04                   | 5.52E-04              | 9.81E-04                       | 7.87E-04                     | 2.74E-03                |
| P  | 6.32E-04                     | 8.43E-04                   | 3.90E-03              | 1.09E-03                     | 1.09E-03                   | 1.09E-03              | -4.62E-04                      | -2.51E-04                    | 2.81E-03                |
| S  | 7.71E-04                     | 3.43E-02                   | 1.91E-03              | 5.99E-02                     | 5.99E-02                   | 5.99E-02              | -5.91E-02                      | -2.56E-02                    | -5.80E-02               |
| Cl | 1.04E-03                     | 9.53E-03                   | 5.41E-03              | 1.43E-03                     | 1.43E-03                   | 1.43E-03              | -3.94E-04                      | 8.10E-03                     | 3.98E-03                |
| K  | 4.01E-03                     | 7.21E-03                   | 1.97E-02              | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 0.00E+00              | 4.01E-03                       | 7.21E-03                     | 1.97E-02                |
| Ca | 1.00E+00                     | 1.00E+00                   | 1.00E+00              | 1.00E+00                     | 1.00E+00                   | 1.00E+00              | 0.00E+00                       | 0.00E+00                     | 0.00E+00                |
| Ti | 1.46E-03                     | 1.55E-03                   | 5.31E-03              | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 0.00E+00              | 1.46E-03                       | 1.55E-03                     | 5.31E-03                |
| Mn | 8.29E-04                     | 9.27E-04                   | 8.58E-03              | 2.79E-05                     | 2.79E-05                   | 2.79E-05              | 8.01E-04                       | 8.99E-04                     | 8.55E-03                |
| Fe | 5.41E-02                     | 9.17E-02                   | 1.86E-01              | 2.28E-03                     | 2.28E-03                   | 2.28E-03              | 5.18E-02                       | 8.94E-02                     | 1.83E-01                |
| Cu | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 0.00E+00              | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 0.00E+00              | 0.00E+00                       | 0.00E+00                     | 0.00E+00                |
| Zn | 6.19E-04                     | 4.58E-04                   | 5.06E-03              | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 0.00E+00              | 6.19E-04                       | 4.58E-04                     | 5.06E-03                |
| Sr | 3.53E-04                     | 9.60E-04                   | 9.34E-04              | 5.36E-04                     | 5.36E-04                   | 5.36E-04              | -1.83E-04                      | 4.24E-04                     | 3.98E-04                |
| Pb | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 7.35E-05              | 0.00E+00                     | 0.00E+00                   | 0.00E+00              | 0.00E+00                       | 0.00E+00                     | 7.35E-05                |

Se detecta un aumento de Si, P, K, Ti, Mn, Fe, y Sr en las pátinas con respecto al substrato (Fig. 68). En la pátina de la fachada se detecta Pb aunque en muy escasa cantidad. El aumento de P no es muy elevado, exceptuando el de la pátina de la fachada donde el incremento es mayor. Existe un aumento de Cl tanto en la fachada como en el muro situado a la derecha de la escalera lo que puede ser explicado debido al desarrollo de eflorescencias salinas. Asimismo destaca la detección de S que está correlacionada con la presencia de yeso y de sulfato de Ba como se pudo observar mediante microscopía electrónica.

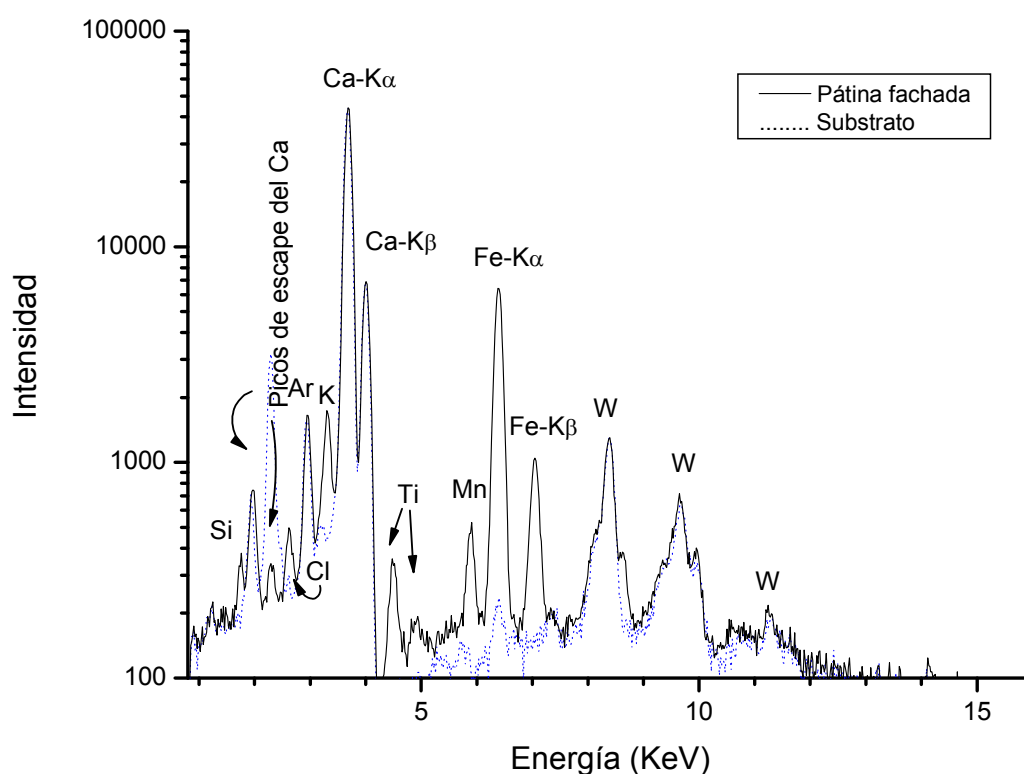


Fig. 68. Espectro EDXRF de la pátina de la fachada de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca, Fe, Sr y Ti en las pátinas. No se detectó Fe ni Ti, ni en el substrato del muro ni en el de la fachada; sin embargo sí se detectó Sr en el substrato del muro situado a la derecha de la escalera (Fig. 69). Las medidas realizadas con la técnica LIBS con el centro en 250 nm y en condiciones de alta resolución detectaron en la pátina la presencia de Fe, Si, Al, C y P. En el P se detectaron variaciones en función de la muestra y en una misma muestra; de este modo

en las pátinas de la fachada no se detectaba la presencia de P en el primer pulso mientras que en profundidad (cuarto pulso) la intensidad del pico de P aumenta, siendo superior que el detectado en las pátinas del muro exterior (Fig. 70).

Los resultados del análisis mediante cromatografía iónica se muestran en las tablas 37 y 38. En ellas se observa la mayor concentración de fosfatos en la pátina de la fachada. Las pátinas del muro presentan una concentración de fosfatos más baja y parecida entre ellas. Con respecto a los oxalatos, las pátinas del muro presentan una concentración ligeramente mayor a la de la fachada y parecida entre ellas. La concentración de sulfatos es mayor en las pátinas del muro, y la de nitratos es baja y similar en todas las muestras. En cuanto a los cationes, presentan concentraciones similares con la excepción del K que es el doble en la pátina del muro situado a la izquierda de la escalera.

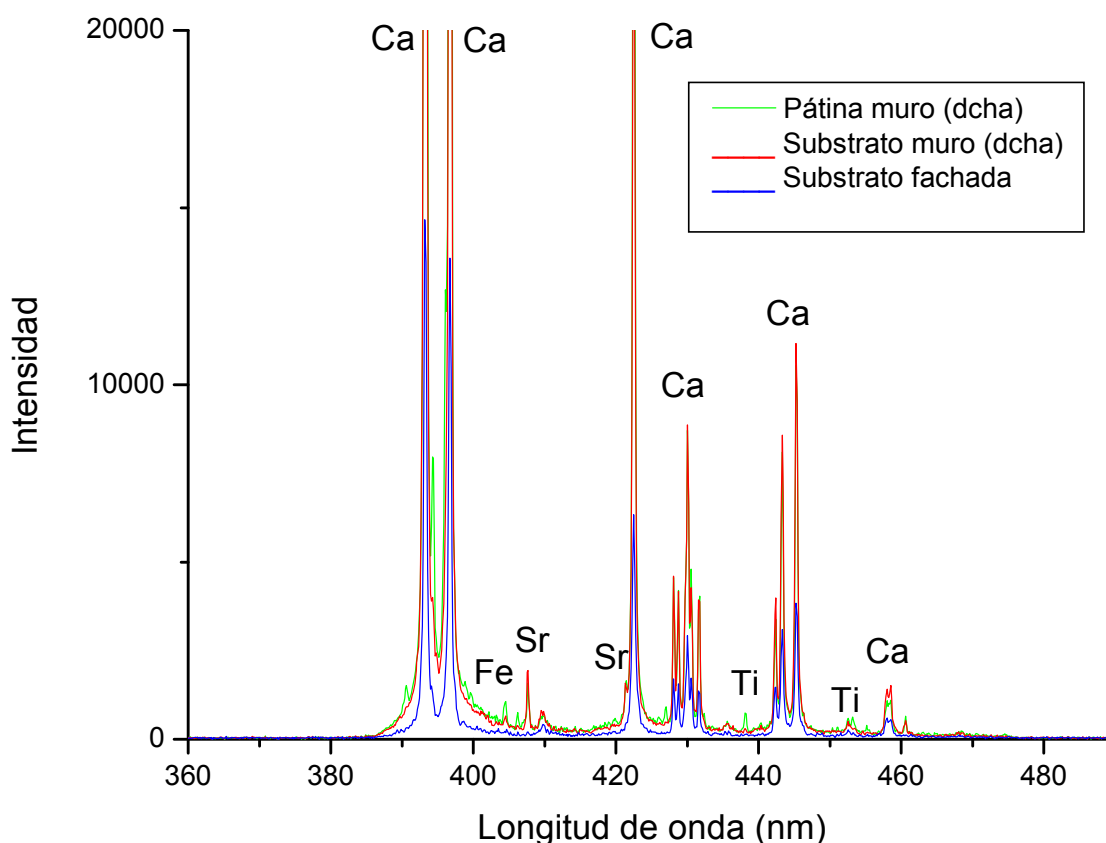


Fig. 69. Análisis LIBS de la pátina y substrato de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias. Centro 430nm.

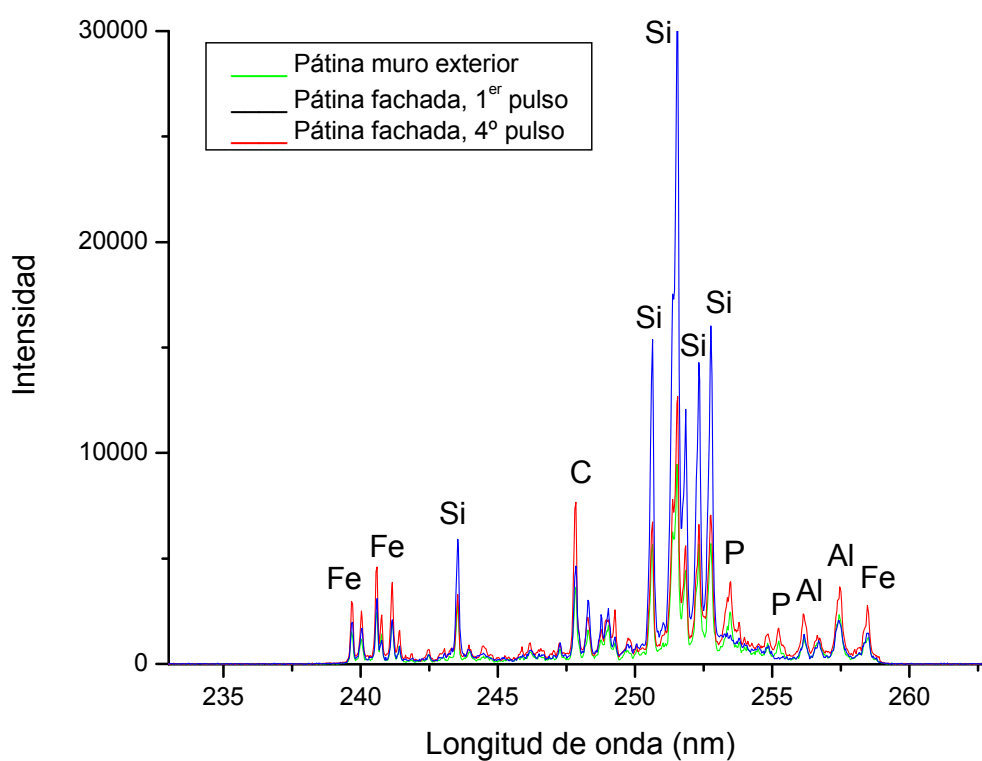


Fig. 70. Análisis LIBS de la pátina y sustrato de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias. Centro 250nm.

Tabla 37. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Localidad: Covarrubias.

| Muestra (1 g/l)                                 | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Iglesia de Sto. Tomás (muro izquierda) BU-CO-01 | -                | 14711,0         | -               | 24,5            | 14,8            | 163,6           | 189,2           |
| Iglesia de Sto. Tomás (muro derecha) BU-CO-02   | -                | 11192,0         | -               | 21,9            | 16,5            | 130,9           | 208,3           |
| Iglesia de Sto. Tomás (fachada) BU-CO-03        | -                | 16899,1         | -               | 32,3            | 53,6            | 43,7            | 139,5           |

Tabla 38. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Localidad: Covarrubias.

| Muestra (1 g/l)                                 | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|---|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Iglesia de Sto. Tomás (muro izquierda) BU-CO-01 | 0,1          | 4,1            | 29,3          | 1,2             |
| Iglesia de Sto. Tomás (muro derecha) BU-CO-02   | 0,1          | 2,9            | 27,6          | 1,3             |
| Iglesia de Sto. Tomás (fachada) BU-CO-03        | -            | 2,9            | 22,1          | 1,4             |

#### 4.2.4 Pátinas de Lerma (Burgos)

##### 4.2.4.a Localización e historia. Contexto

La villa ducal de Lerma (coordenadas UTM: 30T 437473, 4652873) está situada en la mitad sur de la Provincia de Burgos, a la altura del Km 202 de la carretera N-1 (E-5). Se encuentra asentada en una plataforma elevada sobre el valle del río Arlanza.

Aunque parte de su trazado es medieval lo más destacado es el conjunto arquitectónico creado por el Duque de Lerma durante los siglos XVI y XVII. Dado el interés y valor histórico y cultural de la Villa de Lerma, fue declarada conjunto histórico-artístico el 21 de Junio de 1965 (**BOE 21/06/1965**). Posteriormente la zona afectada fue ampliada por el Consejo de Gobierno de la Junta de Castilla y León el 28 de Febrero de 2002 (**BOE 30/08/2002**).

Existen distintos tipos de edificios, distinguiéndose así el uso de sillería y mampostería en los edificios nobles, y adobe, ladrillo y madera en las construcciones populares.

El primer asentamiento en Lerma fue vacceo (**Cervera Vera, 1980**); se emplazó paralelamente a la dirección del antiguo camino que unía Burgos con Aranda de Duero de norte a sur, y estaba atravesado de este a oeste por el camino que unía Covarrubias con Palencia. El aumento de la población de Lerma fue sensible durante los tres siglos de período visigodo, pero, durante el siglo VIII con la invasión musulmana hubo una importante pérdida de población y edificaciones. De este período data la Iglesia de San Juan situada en el centro de la localidad. A finales del siglo IX, reinando Alfonso III *el Magno*, Lerma fue repoblada y amurallada. A partir del año 1011, cuando se consiguió asegurar definitivamente la frontera del Duero, Lerma empezó a vivir los tiempos de los señoríos. En este periodo tienen lugar las luchas entre los Castro y los Lara, nobles castellanos, que se enfrentaron en repetidas ocasiones disputándose la regencia de Alfonso VIII. Extinguido el linaje de los Lara, la villa pasó a formar parte de las propiedades de la Corona hasta 1414, en que Fernando de Antequera la donó a Diego Gómez de Sandoval y Rojas por su apoyo en la batalla de Antequera y las luchas contra el Conde Urgel. En 1574 Don Francisco Gómez de Sandoval y de Rojas recibe el mayorazgo de la Casa, como IV Conde de Lerma y V Marqués de Denia. En 1599 es nombrado Duque de Lerma por Felipe III, fijando en esta localidad la cabecera de sus

estados (**Herrera Casado, 2006**). Siendo valido del rey y aprovechando el traslado de la corte a Valladolid en 1601 decide crear una corte en su villa. De este modo, entre 1600 y 1617, se erigió uno de los conjuntos histórico-artísticos mejor conservados de España, de estilo herreriano. En él intervinieron los arquitectos reales de la época, Francisco de Mora, Juan Gómez de Mora, y Fray Alberto de la Madre de Dios. Durante este periodo se construyeron el Palacio Ducal, la Plaza Mayor de Armas con sus edificaciones, seis monasterios y una Iglesia Colegial, aparte de reparaciones en otros edificios; también se establecieron una industria de paños, una imprenta, y un hospital. Después de la caída política del Duque de Lerma se dejó de prestar atención a los edificios ducales. Esta mala situación se acrecentó con la ocupación francesa en noviembre de 1808. Durante la retirada de las tropas francesas se incendió el Palacio Ducal y se saquearon los conventos. Posteriormente el Decreto desamortizador de Mendizábal acabo con la vida monástica.

De esta ciudad se estudiaron las pátinas del Monasterio de San Blas, la Colegiata de San Pedro y San Pablo, el Arco de la cárcel, el Palacio Ducal y del mirador de arcos en la plaza de Santa Clara que data de la misma época que el resto de los edificios.

El monasterio de San Blas es un monasterio de estilo herreriano con una iglesia de cruz latina con crucero, cúpula y linterna; en el que se manifiesta el funcionalismo de la arquitectura trentina<sup>9</sup>. Su construcción comenzó en el año 1613 bajo el patronazgo del Duque de Lerma. El monasterio se edificó de nueva planta junto al Palacio Ducal. El Duque de Lerma situó el monasterio frente a la fachada SO del palacio (Fig. 71 a), al que lo unió mediante un pasadizo (Fig. 71 b). El primer diseño que se conoce y que se cree original del arquitecto Francisco de Mora (**Cervera Vera, 1969**), se conserva en la Biblioteca del Palacio Real de Madrid. Tras la muerte de Francisco de Mora, fue fray Alberto de la Madre de Dios quien en abril de 1613 finalizó las primeras trazas y monteas con arreglo a las cuáles se levantó el monasterio. Las obras terminaron a mediados del año 1617, desde entonces no hay datos significativos sobre la conservación del edificio en el periodo que abarca desde finales del siglo XVII hasta mediados del XX. En 1985, se adjudicaron las obras de consolidación del Monasterio (**BOCyL de 28 de F ebrero de 1985** ), y en 1994 se adjudicaron las obras de restauración (**BOCyL de 4 de Febrero de 1994**).

---

<sup>9</sup> Trentina: de Trento (Italia), “Summa Artis” Madrid 1959 VOL XVII pag 373, citado por **Cervera Vera, 1969**.

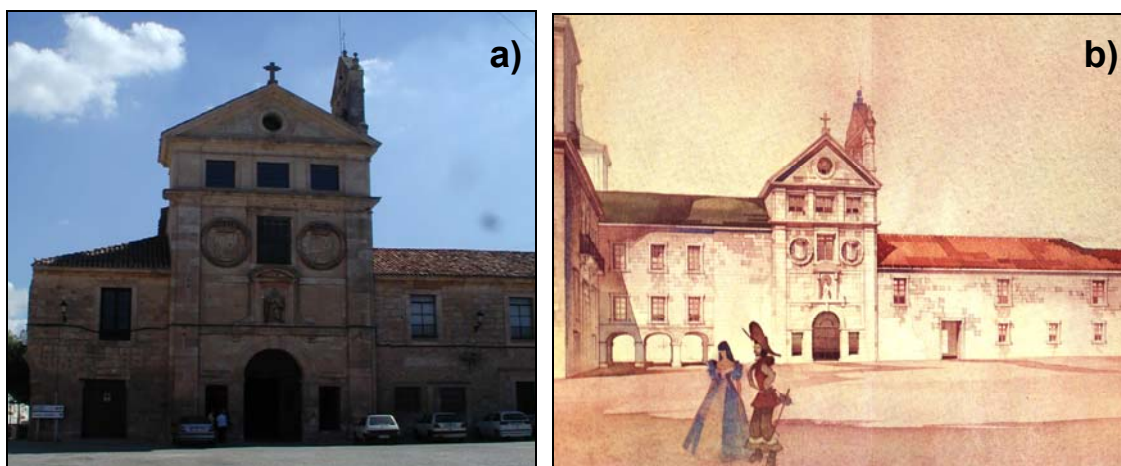


Fig. 71. a) Fachada de la Iglesia del Monasterio de San Blas; b) reconstrucción de la fachada principal en la que se puede observar el pasadizo (**Cervera Vera, 1969**).

La Iglesia Colegial de San Pedro y San Pablo se construyó a mediados del siglo XVII (Fig. 72), emplazándose al oeste de lo que posteriormente sería la Plaza Ducal. En 2003 fue declarada Bien de Interés Cultural con la categoría de monumento por el Consejo de Gobierno de la Junta de Castilla y León (**BOCyL de 16 de abril de 2003**).

El Duque de Lerma adjudicó las trazas a fray Alberto de la Madre de Dios. La obra fue adjudicada, el 18 de Abril de 1613, a los maestros de obra Juan González de Cisniega, Rodrigo de la Cantera y Gabriel del Coto, y fue terminada en 1617. Tanto para la construcción del monasterio de San Blas como para la Iglesia Colegial de San Pedro y San Pablo se utilizó piedra de Hontoria (**Vázquez-Calvo, 2005**).

El conocido como Arco de la cárcel de Lerma (Fig. 73 a) es en realidad la puerta principal de la antigua muralla medieval. Antes de finalizar el siglo IX, en vida de Alfonso III el Magno, Lerma fue amurallada. De la primera muralla de Lerma poco se conserva ya que posteriormente fue ampliada en el siglo XV. Esta muralla fue modificada posteriormente por el Duque de Lerma que construyó su Palacio Ducal sobre el antiguo castillo. Según **Cervera Vera (1980)**, el recinto amurallado debió de ser construido con piedras procedentes de lugares próximos como las que abastecieron siglos más tarde a las construcciones levantadas por el Duque de Lerma. Esta puerta se sitúa al oeste de Lerma en el camino real de Aranda de Duero a Burgos. En el siglo XVII el Duque de Lerma decidió ampliar la puerta (Fig. 73 b); esta tarea la llevaron a cabo los maestros de cantería Juan de Reoz y Pedro de las Suertes. Se elevó la puerta con muros de mampostería a los que se le añadieron ventanas.





Fig. 72 a) Fachada principal de la iglesia colegial de San Pedro y San Pablo; b) Fachada lateral de la Iglesia Colegial.

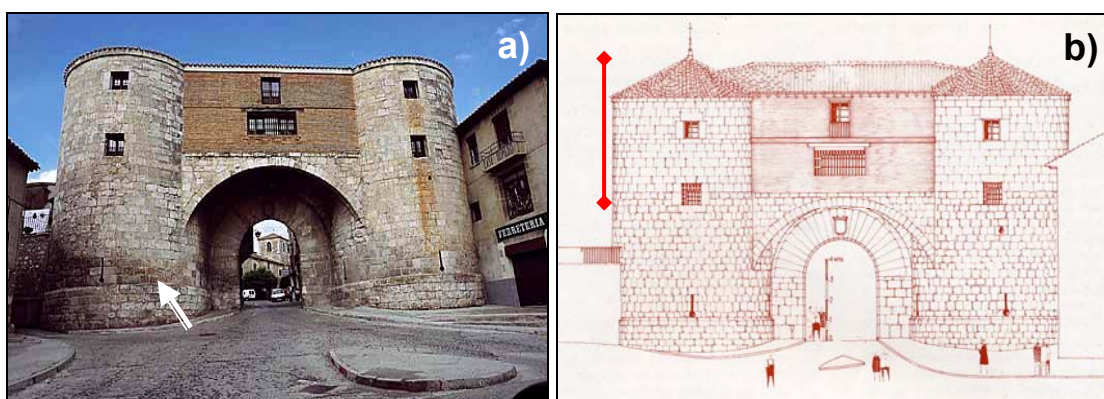


Fig. 73 a) Arco de la cárcel de Lerma. Estado actual. La flecha marca la situación de la pátina; b) alzado del Arco de la cárcel de Lerma. La línea roja marca la ampliación que fue llevada a cabo en el siglo XVII por los maestros de cantería Juan de Reoz y Pedro de las Suertes. Se elevó la mampostería y se le añadieron las ventanas (Cervera Vera, 1982).

El Palacio Ducal (Fig. 74 a) fue edificado sobre el antiguo Castillo medieval de Lerma, también, por orden del Duque de Lerma (Nieto Gallo, 1959). Las trazas fueron diseño del arquitecto Francisco de Mora. Pedro Pedrosa, maestro de cantería, fue quien llevó a cabo la obra entre los años 1602 y 1617. Constituye una de las obras más representativas de edificio civil del siglo XVII. Durante la Guerra Civil fue utilizado como cárcel y desde el año 2003 es Parador Nacional de Turismo tras la restauración llevada a cabo para este fin. En este Palacio los restos de pátinas son escasísimos. Esto podría ser debido a que las pátinas fueron eliminadas durante la restauración llevada a cabo en el año 2003, aunque este punto no se ha podido comprobar. Las pátinas

estudiadas se localizan en el marco de una ventana (Fig. 74 b) que se encontraba bajo el antiguo pasadizo que unía el Palacio Ducal y el Convento de San Blas. También se tomaron muestras de las arcadas de la Plaza de Santa Teresa, que se levantaron como apoyo del pasadizo Ducal que unía el Palacio con la Iglesia Colegial.



Fig. 74. a) Fachada este del Palacio Ducal de Lerma; b) detalle de la ventana de donde se estudiaron las pátinas.

#### 4.2.4.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

Las muestras del Monasterio de San Blas proceden de la fachada principal, con orientación oeste, (Fig. 75 a) y de la fachada lateral, con orientación norte (Fig. 75 b). La muestras de la Colegiata de San Pedro pertenecen a la fachada principal (Fig. 75 c) cuya orientación es oeste y la muestras del Arco de la cárcel (Fig. 75 d) proceden de la fachada sur. Las muestras procedentes de las arcadas de la plaza de Santa Clara (Fig. 76) también se orientan al Sur así como la procedente del Palacio Ducal.

El estado de conservación de las pátinas de Lerma no es bueno, ya que se conservan escasos parches en las fachadas. Las causas de la pérdida de estas pátinas van desde el descamado de la piedra subyacente con la consecuente pérdida del material hasta el deterioro antropogénico como se puede apreciar en la figura 75 c.



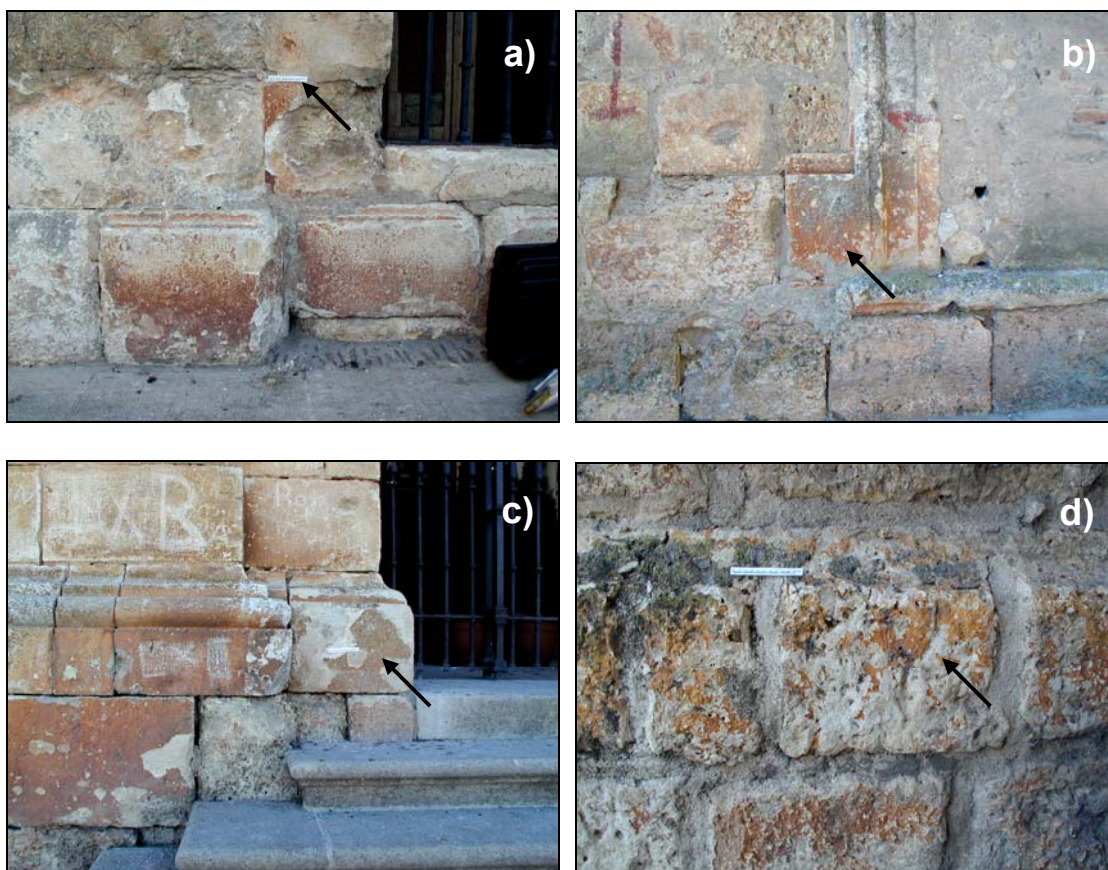


Fig. 75. Fotografías de las fachadas donde se tomaron las distintas muestras. Las zonas de color anaranjado corresponden a la pátina mientras que los colores blancos son del sustrato. a) Monasterio de San Blas (fachada principal.); b) monasterio de San Blas (fachada lateral); c) colegiata de San Pedro (fachada principal.); d) Arco de la cárcel.

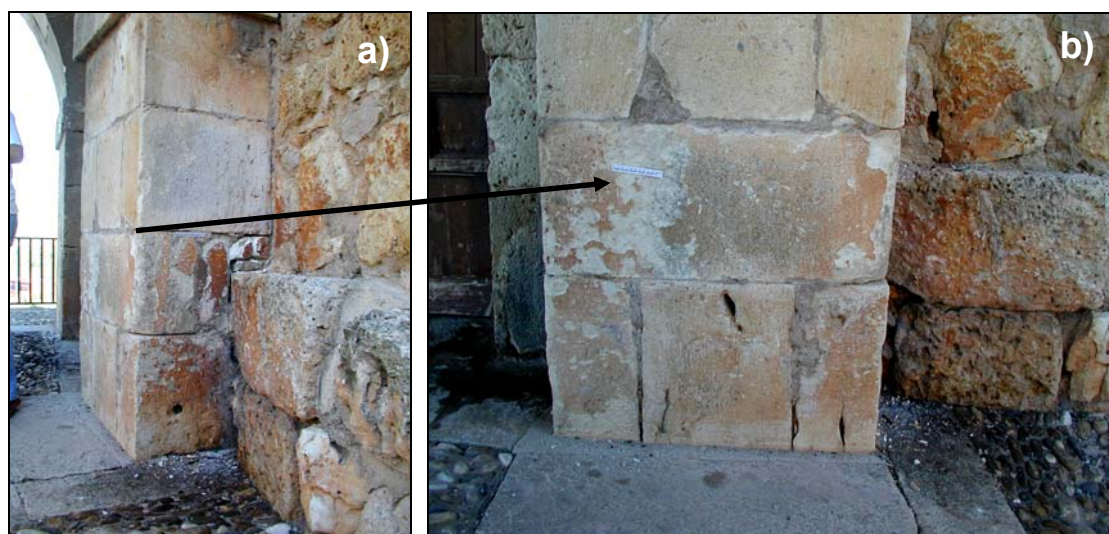


Fig. 76. a) Imagen de las arcadas de la plaza de Santa Clara, actual mirador sobre el río Arlanza; b) detalle de las pátinas encontradas sobre los muros de estas arcadas.

En la tabla 39 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del sustrato. Para facilitar la comprensión de los gráficos (figuras 77-79) y dado que sólo existen dos tipos de sustrato, como se verá posteriormente, y siendo los valores del mismo sustrato muy similares entre sí, se presenta un solo valor indicativo del color para cada uno de los sustratos caracterizados en lugar de los valores de color para cada muestra. El color de las pátinas de los monumentos está caracterizado por unos índices de amarillo altos, entre 37 y 53 unidades, correspondiendo el valor más bajo de este índice a las pátinas de la colegiata de San Pedro. La luminosidad que presentan es media y su tono es tendente a los anaranjados. Presentan un grado de saturación de color moderado ya que tienen una croma próxima a 30 unidades sobre un máximo de 60. Al igual que sucede con el índice de amarillo, la pátina de la colegiata de San Pedro es la que presenta un valor más alto. Por el contrario, la pátina del Arco de la cárcel es la que presenta el índice de amarillo, la croma y el parámetro  $b^*$  más altos. Con respecto al sustrato existe un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ , una disminución de la luminosidad y un incremento de la croma o saturación del color. El incremento de la luminosidad no es tan notable con respecto a la caliza del Páramo ya que ésta presenta una luminosidad mucho menor que la caliza de Hontoria. Asimismo, en las pátinas se incrementa el índice de amarillo y disminuye el índice de blanco.

Tabla 39. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en los monumentos de Lerma.

| Muestras                                  | $L^*$        | $a^*$        | $b^*$        | $C^*$        | YI           | WI            |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| M. San Blas<br>Fachada ppal (O)           | 48,49 ± 1,64 | 13,86 ± 1,17 | 20,58 ± 2,41 | 24,82 ± 2,58 | 47,06 ± 3,58 | -15,88 ± 3,54 |
| M. San Blas<br>Fachada lateral (N)        | 60,23 ± 0,95 | 14,09 ± 0,59 | 22,53 ± 0,50 | 26,57 ± 0,74 | 44,29 ± 1,24 | -22,62 ± 0,64 |
| C.San Pedro<br>Fachada ppal (O)           | 51,46 ± 2,27 | 12,02 ± 1,21 | 20,66 ± 1,91 | 18,44 ± 0,01 | 37,78 ± 0,01 | -13,21 ± 0,02 |
| Arcadas de la Plaza<br>de Santa Clara (S) | 59,28 ± 3,76 | 12,44 ± 1,66 | 20,83 ± 3,3  | 24,27 ± 3,65 | 41,85 ± 5,22 | -18,97 ± 6,52 |
| Palacio Ducal<br>Fachada lateral (S)      | 56,95 ± 0,18 | 14,98 ± 0,08 | 21,03 ± 0,05 | 25,82 ± 0,09 | 43,57 ± 0,18 | -19,10 ± 0,04 |
| Arco de la cárcel (S)                     | 60,70 ± 1,99 | 14,16 ± 1,28 | 29,17 ± 2,63 | 32,43 ± 2,80 | 53,55 ± 2,62 | -34,58 ± 5,69 |
| Sustrato<br>(caliza de Hontoria)          | 83,60 ± 0,01 | 3,07 ± 0,01  | 11,53 ± 0,01 | 11,93 ± 0,01 | 19,22 ± 0,01 | 14,82 ± 0,03  |
| Sustrato<br>(caliza del Páramo)           | 62,19 ± 0,01 | 3,13 ± 0,01  | 11,07 ± 0,01 | 11,50 ± 0,01 | 23,20 ± 0,01 | 2,24 ± 0,01   |

Notas: Tonos rojos (+ $a^*$ ), tonos verdes (- $a^*$ ), tonos amarillos (+ $b^*$ ) y tonos azules (- $b^*$ ). Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas.

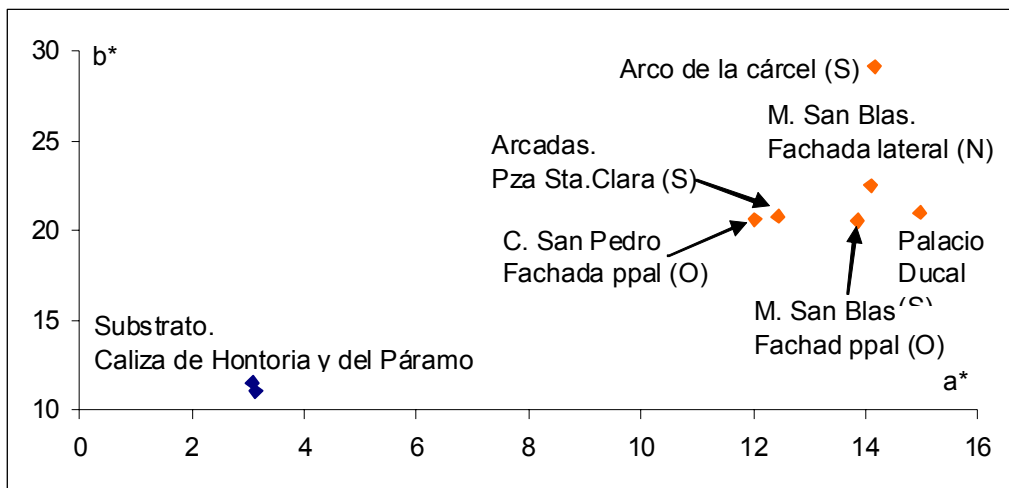


Fig. 77. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de los monumentos de Lerma.

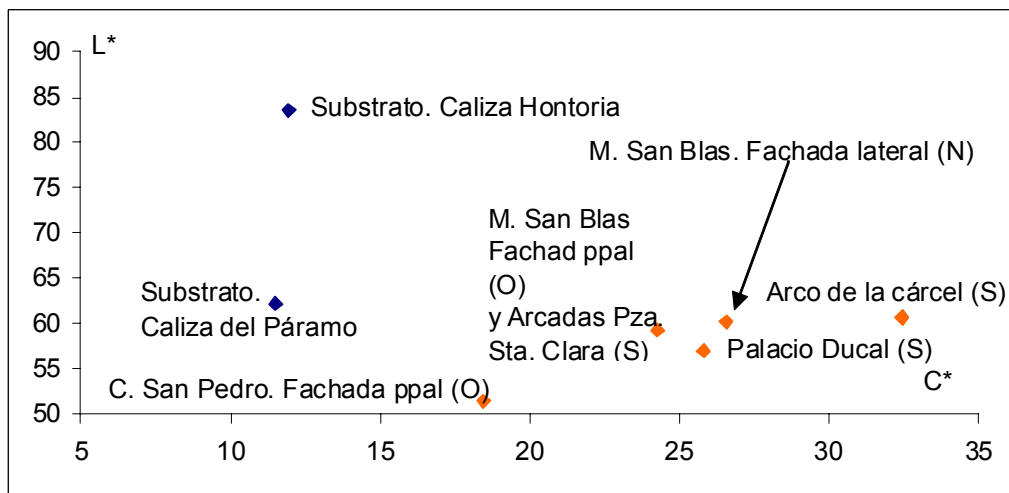


Fig. 78. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) de las medidas de los monumentos de Lerma.

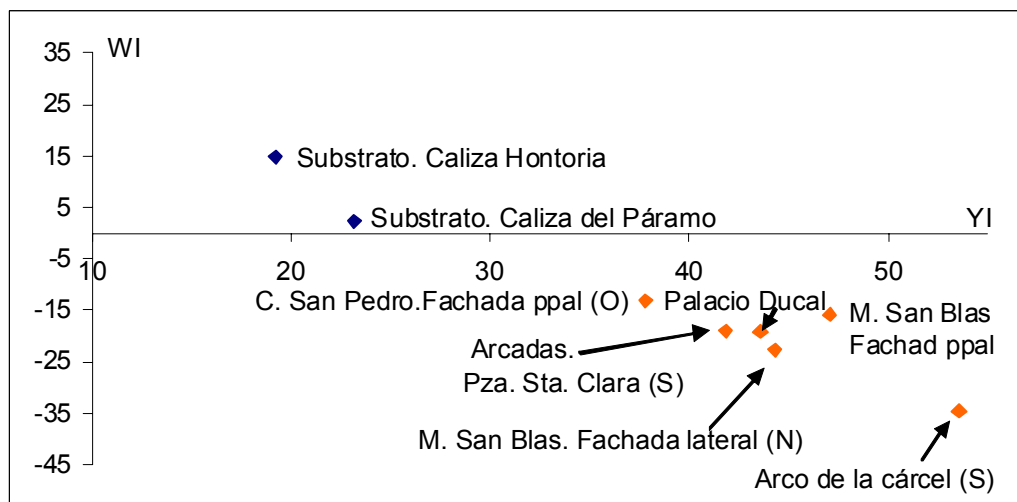


Fig. 79. Representación del índice de blanco ( $WI$ ) frente al índice de amarillo ( $YI$ ) de las medidas de los monumentos de Lerma.

El análisis mineralógico revela que el substrato de las pátinas es de composición calcítica aunque en las muestras de la fachada principal del monasterio de San Blas, de la colegiata de San Pedro y San Pablo y de las arcadas de la plaza de Santa Clara también se detecta yeso. Este yeso, que no es característico del tipo de roca que constituye el substrato, puede ser debido a subeflorescencias salinas formadas por ascensión capilar de agua. En cuanto al análisis de las pátinas se detecta calcita, weddellita, hidroxiapatito y cuarzo en la fachada principal del monasterio de San Blas y en el Palacio Ducal; calcita, weddellita, wewhellita, hidroxiapatito y cuarzo en la fachada lateral del monasterio de San Blas y en las arcadas de la plaza de Santa Clara; y calcita, weddellita, wewellita y cuarzo en la colegiata de San Pedro y San Pablo y en el Arco de la cárcel.

Como se ha anticipado, existen dos tipos de substrato, uno de ellos es la caliza de Hontoria que constituye la roca base para la pátina muestreada en todos los edificios con excepción del Arco de la cárcel, cuyo substrato es la caliza del Páramo. El substrato mayoritario (caliza de Hontoria) es similar al empleado en Covarrubias. Se trata de una bioesparita (**Folk, 1959**) con cemento esparítico de tipo mosaico o sintaxial; presenta también porosidad interpartícula en la que ocasionalmente se ha desarrollado cemento de tipo drusy, porosidad intrapartícula y porosidad tipo vug. Se observan placas de equinodermos micritizadas y con cemento marginal de recrecimiento sintaxial (cemento tipo rim). Además de los equinodermos existen algas rojas, briozoos, moluscos y foraminíferos (miliólidos) (Fig. 80 a y b). El otro tipo de roca constituye el substrato del Arco de la cárcel y se caracteriza por ser una caliza micrítica con improntas edáficas en unos puntos y con fragmentos de morfología grumelar en otros. Presenta fragmentos de ostrácodos y oogonios de caráceas (Fig. 80 c y d). Es muy probable que se trate de la roca conocida como caliza del Páramo.

Las pátinas de la fachada principal del monasterio de San Blas presentan, en las observaciones con microscopía, un aspecto muy continuo y con escasas interrupciones. La morfología externa es lisa aunque en algunos puntos presentan un aspecto ligeramente rugoso. Se distinguen tres capas (Fig. 81 a). La de mayor espesor, pero a su vez irregular (espesor mínimo, medio y máximo de 61, 213 y 1125  $\mu\text{m}$  respectivamente), presenta un color anaranjado y un aspecto masivo, aunque en algunos puntos se llega a distinguir variaciones en la intensidad del color que le dan un aspecto laminado.



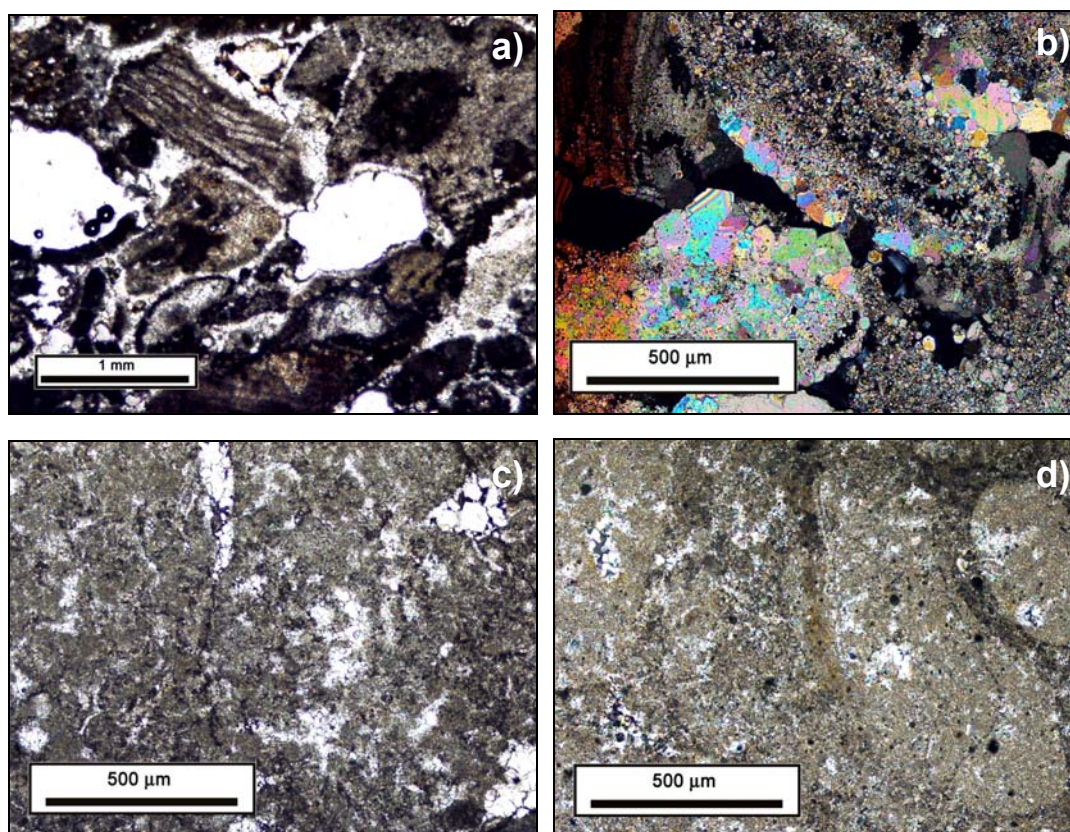


Fig. 80. a) Imagen con nícoles paralelos de la bioesparita que constituye el substrato de la pátina de gran parte de los edificios de Lerma (caliza de Hontoria) en la que se observa porosidad tipo vug, matriz micrítica y restos fósiles de briozoos; b) imagen con nícoles paralelos de la caliza de Hontoria en la que se aprecian placas de equinodermos; c) y d) imágenes con nícoles paralelos de la caliza micrítica que constituye el substrato de la pátina del Arco de la cárcel, en la imagen d) se observan los fragmentos de morfología grumelar.

También se caracterizan por la presencia de porosidad tipo vug con formas alargadas paralelas a la dirección de la pátina, apreciándose cristalizaciones incipientes en algunos de los poros (Fig. 81 b). En algunos puntos esta capa no se encuentra directamente sobre el substrato sino sobre otra capa que, en ocasiones, puede pasar desapercibida al observarse con nícoles paralelos, ya que es parecida al substrato aunque su imagen no es tan nítida como la de la caliza (Fig. 81 a). Sin embargo, si se observa con nícoles cruzados, se aprecia que es isótropa por lo que es fácilmente distinguible (Fig. 81 c). Por último existe una tercera capa, oscura, de carácter discontinuo, que se observa en el exterior de la pátina o interlaminada con la capa anaranjada de mayor espesor. Su espesor mínimo, medio y máximo es de 12, 30 y 50  $\mu\text{m}$  respectivamente, lo que indica que posee un espesor menor y más regular. Esta última capa está formada por un material más blando. Se llegó a esta conclusión tras la observación de que, en las láminas que fueron más rebajadas durante el proceso de pulido, parte de esta capa se

perdió (Fig. 81.d). Esta capa es la que confiere el aspecto liso a la pátina, ya que recubre la mayor parte del exterior, mientras que en las zonas donde falta, el aspecto exterior, rugoso, es proporcionado por la capa anaranjada. Mediante microscopía de fluorescencia se distingue un sistema de fisuras paralelo a la pátina. En algunos casos las fisuras son perpendiculares a la pátina. Estas fisuras, principalmente las existentes en el substrato, a pocos micrómetros por debajo del contacto con la pátina, y de recorrido paralelo o subparalelo a la superficie exterior, serían las responsables de la pérdida de la pátina por procesos de descamación (Fig. 82.) También se observa con esta técnica cómo el substrato presenta mayor porosidad interpartícula en las proximidades de la pátina (Fig. 83).

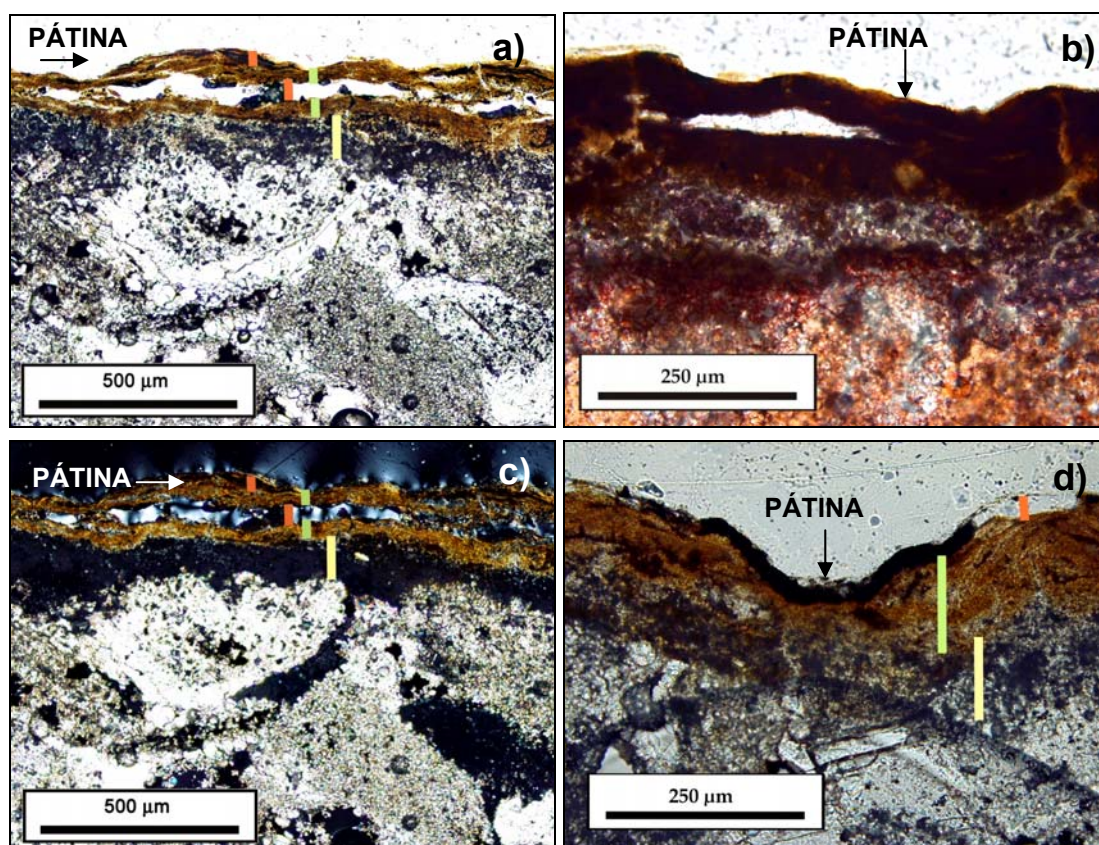


Fig. 81. a) Imagen con nícoles paralelos en la que se señalan con líneas de colores tres de las capa descritas. Con la línea verde se encuentra marcada la capa anaranjada, con la línea amarilla la capa isótropa y con la línea roja la capa compuesta por un material más blando que, como se aprecia, desaparece en algunos puntos; b) imagen con nícoles cruzados en la que se observa porosidad de tipo vug paralela a la pátina; c) imagen con nícoles cruzados de la imagen a) en la que se aprecia el carácter isótropo de la línea marcada en amarillo; d) imagen con nícoles paralelos en la que se aprecia la capa exterior más blanda en la que se ha perdido parte del material (línea roja), la capa de color anaranjado (línea verde) y la capa isotropa (línea amarilla). Todas las imágenes corresponden a la pátina de la fachada principal del monasterio de San Blas.



La pátina de la fachada lateral (orientación norte) se caracteriza por ser bastante continua. Se pueden distinguir dos capas, una capa más externa de aspecto anaranjado con características similares en cuanto a color a la capa de mayor espesor que se ha descrito en la fachada principal. El espesor de esta capa es bastante variable (espesor mínimo, medio y máximo de 12, 25 y 50  $\mu\text{m}$  respectivamente) y, al igual que sucedía en el caso anterior, en algunas zonas se encuentra directamente sobre el sustrato mientras que en otras se encuentra sobre una capa más interna. La capa no presenta estructura interna bien definida y cuando se encuentra directamente sobre el sustrato el contacto con éste es bastante neto. La capa más interna no es continua y tiene una textura variable pasando de un aspecto micrítico en las zonas más externas a estar constituida por esparita hacia el interior. Su espesor es variable (espesor mínimo, medio y máximo de 62, 125 y 187  $\mu\text{m}$  respectivamente) y el contacto entre la capa externa e interna se produce de forma gradual (Fig. 84).

La pátina de la fachada principal de la colegiata de San Pedro y San Pablo es de aspecto continuo aunque hay pérdidas de material en algunos puntos. Su aspecto exterior es liso. La topografía se adapta al sustrato. Se pueden distinguir hasta cuatro capas que se distribuyen estratigráficamente de tres formas. La más usual sería una distribución en la que una capa de aspecto anaranjado similar a las descritas anteriormente (espesor mínimo, medio y máximo de 12, 35 y 75  $\mu\text{m}$  respectivamente) se encuentra sobre una capa de aspecto criptocristalino y color marrón que es muy irregular y discontinua (espesor mínimo, medio y máximo de 25, 62 y 87  $\mu\text{m}$  respectivamente), a su vez, esta segunda capa, se apoyaría sobre una capa similar, de carácter isótropo, a la capa interna descrita en la fachada principal del monasterio de San Blas (espesor mínimo, medio y máximo de 92, 368 y 615  $\mu\text{m}$  respectivamente) (Fig. 85 a). También, puede darse el caso de que esta capa de color anaranjado se apoye directamente sobre la capa más interna de carácter isótropo (Fig. 85 b). La última disposición consistiría en una capa de textura más blanda y bastante discontinua, que, en ocasiones se pierde con el pulido de la muestra, y se encuentra en el exterior (espesor mínimo, medio y máximo de 12, 23 y 60  $\mu\text{m}$  respectivamente); esta capa es similar a la capa de textura blanda que se encuentra en el monasterio de San Blas. Se apoya sobre la capa naranja y ésta a su vez sobre el sustrato (Fig. 85 c). Así pues, la capa anaranjada y la de textura blanda (de esta capa sólo se parecían escasos restos) son las que se encuentran en el exterior, confiriendo a la pátina un aspecto liso.

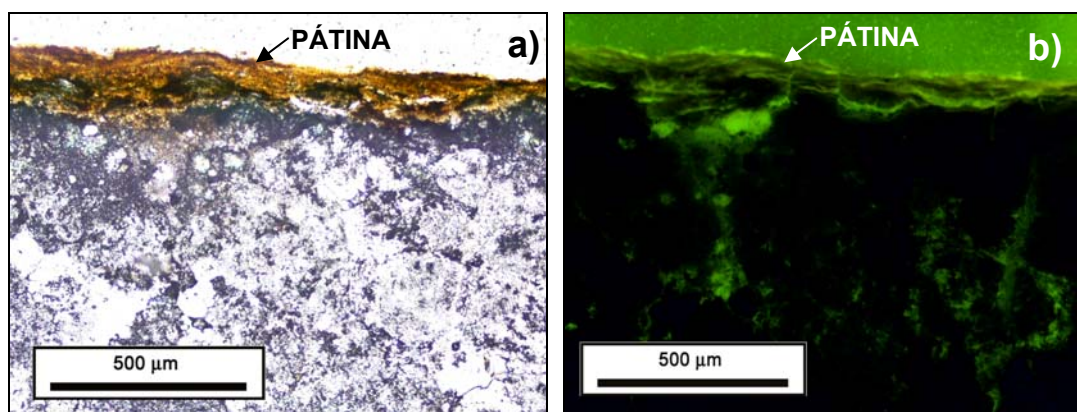


Fig. 82. En la imagen a) tomada con nicoles paralelos no se aprecian fisuras mientras que la imagen b) tomada con microscopía de fluorescencia muestra dos familias de fisuras paralelas y perpendiculares a la pátina. Imágenes de la pátina de la fachada principal del Monasterio de San Blas.

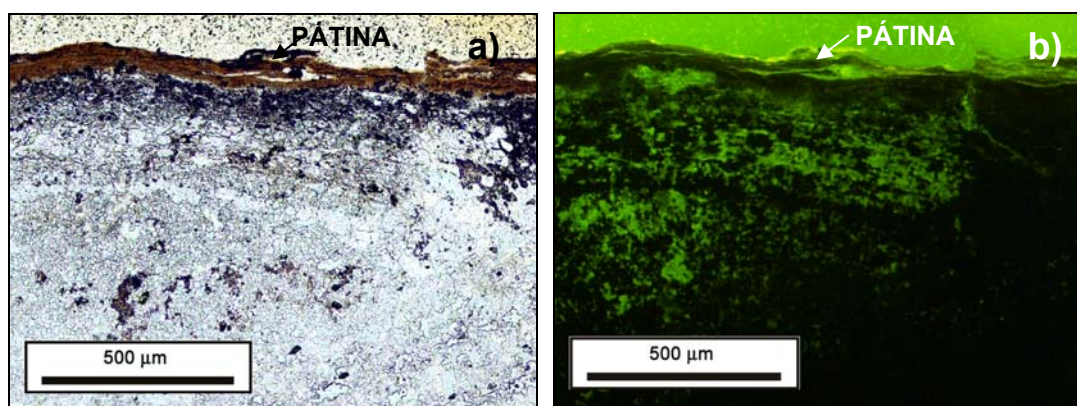


Fig. 83. Imágenes de la pátina de la fachada principal del monasterio de San Blas, a) con nicoles paralelos y b) con microscopía de fluorescencia. Se observa en la imagen b) como existe una mayor porosidad interpartícula, en el sustrato, en las proximidades de la pátina.

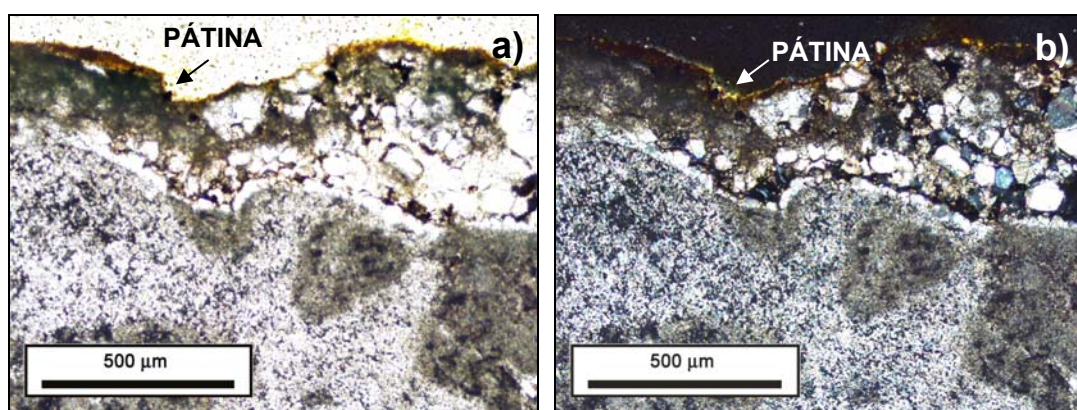


Fig. 84. Imágenes con nicoles paralelos (a) y nicoles cruzados (b) de la pátina de la fachada lateral del monasterio de San Blas. Se aprecia la heterogeneidad de la pátina y la esparita en las proximidades del sustrato.

La capa de color anaranjado es continua y presenta aspecto masivo en algunos puntos y laminación interna en otros. Su espesor es homogéneo. Presenta fisuras que la cruzan perpendicularmente. El contacto con la capa isótropa no está bien definido mientras que el contacto con el sustrato es neto. Por otro lado, la capa isótropa presenta un contacto irregular con el sustrato.

La pátina del Arco de la cárcel presenta un aspecto continuo y está constituida por dos capas que siguen la topografía del sustrato (Fig. 85 d). La capa exterior es muy continua, de espesor homogéneo aunque escaso (espesor mínimo, medio y máximo de 12, 18 y 25  $\mu\text{m}$  respectivamente) y de color anaranjado. Presenta una degradación de color desde el exterior al interior. Le confiere a la pátina una morfología externa rugosa. El contacto con la capa interna es irregular. A pesar de este escaso espesor en ciertas zonas llega a alcanzar espesores de hasta 1 mm y es ahí donde se encuentran inclusiones de granos detríticos angulosos (principalmente cuarzo) (Fig. 86 a). Una posible explicación es que se añadieran estos granos detríticos para aportar cohesión a la masa en el relleno de huecos más amplios. La capa interna se caracteriza por tener un espesor heterogéneo (espesor mínimo, medio y máximo de 30, 81 y 153  $\mu\text{m}$  respectivamente) ya que, en ocasiones, se encuentra rellenando huecos, y ser isótropa. Mediante microscopía de fluorescencia se observa cómo el material de la pátina es menos denso que el del sustrato al tener un color verde más intenso, es decir, es un material más poroso que la piedra sobre la que se encuentra (Fig. 86 b).

La pátina presente en las arcadas de la plaza de Santa Clara se caracteriza por ser homogénea y continua (Fig. 87). Aunque parece que existe una sola capa de color anaranjada, con un espesor medio de 25  $\mu\text{m}$ , en determinadas zonas se aprecia por debajo de ella una capa isótropa, aunque no es continua y tiene escaso espesor (aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ ). Sobre estas capas se encuentra puntualmente un mortero de cemento con áridos de cuarzo (Fig. 87 b), probablemente, procedente de salpicaduras de algún mortero empleado en una reparación.

La pátina del Palacio Ducal presentan un espesor variable con un espesor mínimo, medio y máximo de 12, 60 y 200  $\mu\text{m}$  respectivamente. Es continua y, con microscopía óptica, se aprecia una única capa de aspecto anaranjado que se adapta a la topografía del sustrato pétreo (Fig. 88).



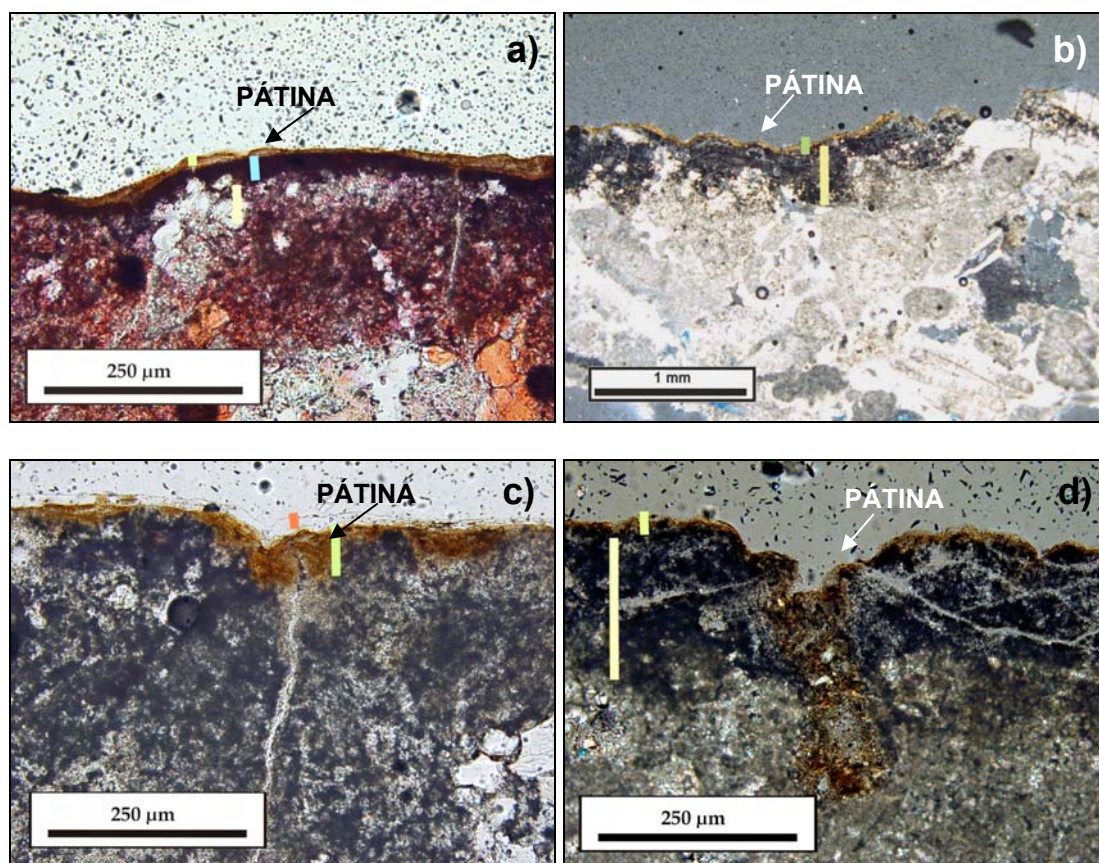


Fig. 85. Imágenes con nicoles paralelos (a) y nicoles cruzados (b) de la pátina de la fachada principal de la colegiata de San Pedro y San Pablo. En ambas imágenes se observa la capa anaranjada (línea verde) y la isótropa (línea amarilla) pero en la imagen a) se observa otra capa señalada con una línea azul; c) imagen con nicoles paralelos de la pátina de la fachada principal de la colegiata de San Pedro y San Pablo. La línea verde marca la capa anaranjada, y la línea roja la porosidad dejada por la capa blanda que resultó eliminada durante el pulido; d) imagen con nicoles cruzados de la pátina del Arco-Cárcel en la que se señala con la línea verde la capa anaranjada y con la línea amarilla la capa isótropa.

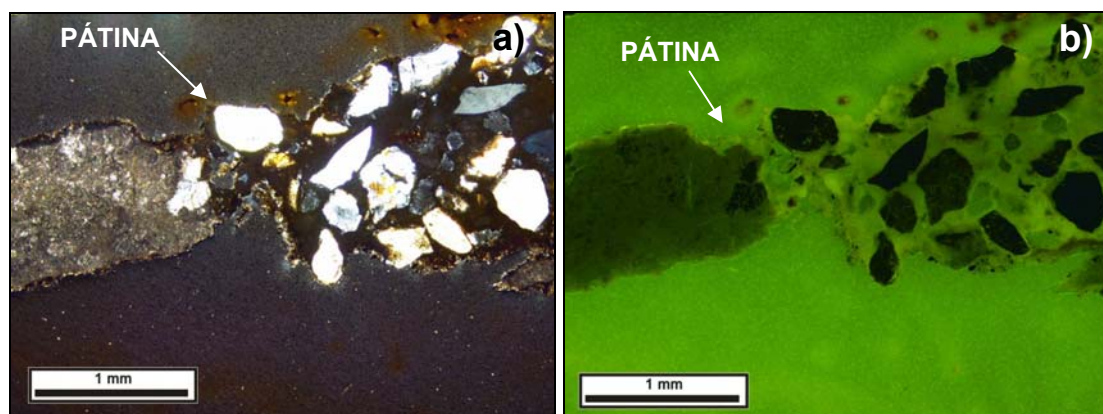


Fig. 86. a) Imagen con nicoles cruzados de la pátina del Arco de la cárcel en la que se aprecia cómo el espesor de la pátina rellenar oquedades es mucho mayor y presenta granos detríticos que aportan cohesión; b) muestra la misma imagen que a) pero con microscopía de fluorescencia. La alta intensidad del verde de esta capa revela su alta porosidad.



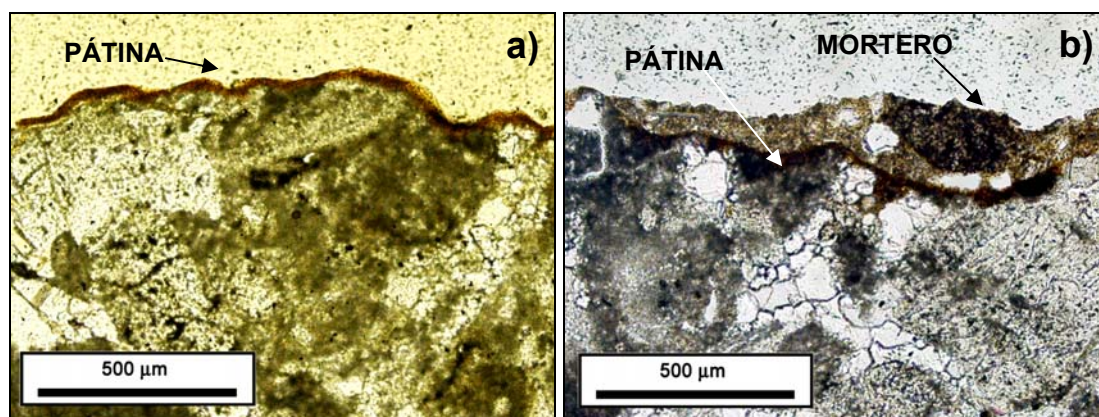


Fig. 87. Imágenes con nícoles paralelos de la pátina de las arcadas de la plaza de Santa Clara, la imagen a) muestra el escaso espesor y aspecto continuo de la pátina, mientras que en la imagen b) se observan, sobre la pátina, los restos de un mortero de reciente aplicación que no ha sido expresamente aplicado encima de la pátina sino que procede de las salpicaduras que se han producido al ser aplicado en las proximidades de la pátina.

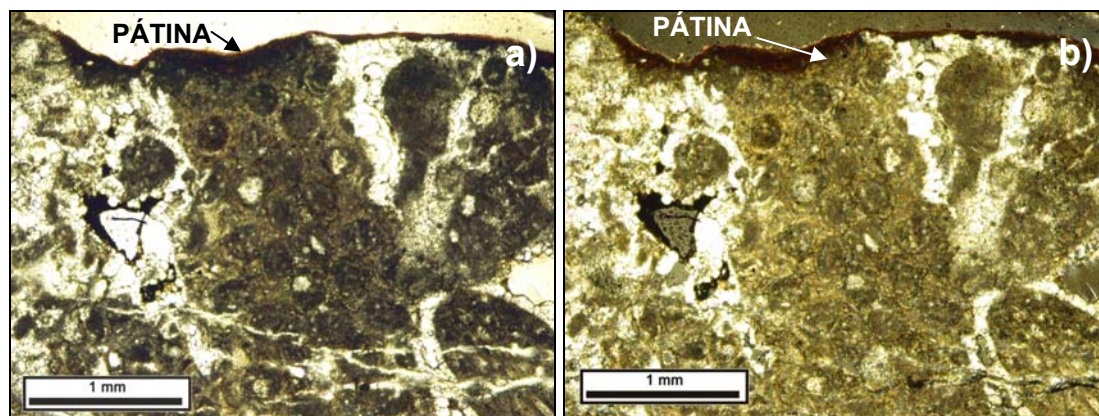


Fig. 88. Imágenes con nícoles paralelos (a) y cruzados (b) de los restos de pátina encontrados en el Palacio Ducal, actual Parador Nacional de Lerma.

Si se observan estas pátinas por medio de la microscopía electrónica de barrido se aprecia cómo la capa que se ha definido como anaranjada es una capa constituida principalmente por Ca, Si, Al, P y Fe, mientras que la capa isótropa está constituida por P y Ca, según revelan los espectros EDS. La composición de estas capas es similar, con ligeras variaciones, para todos los monumentos muestreados, por lo que se pueden correlacionar entre ellos. Así en la figura 89 a se puede observar un fragmento de pátina del monasterio de San Blas en el que en la parte superior se observa la capa rica en Ca, Si, Al, P y Fe, y en la parte inferior la capa formada por P y Ca. En la pátina del Palacio Ducal sólo se aprecia la capa compuesta por Ca, Si, Al, P y Fe (Fig. 85 b). Además, en esta capa se encuentran pequeños fragmentos de óxido de Fe y de Ti.

Observando con detalle la capa externa de la figura 89a es notable que presenta abundante fisuración tanto paralelamente como perpendicularmente a la pátina, mientras que la zona interna, de composición fosfática, se caracteriza por su elevada porosidad que le da un aspecto esponjoso (Fig. 90 a). Al mismo tiempo esta capa de textura esponjosa presenta un aspecto filamentoso en su contacto con el substrato (Fig 90 b). En algunos casos como en las pátinas de las arcadas de la plaza de Santa Clara se encuentran trazas de sulfato de Ba en contacto con estos filamentos y el substrato pétreo.

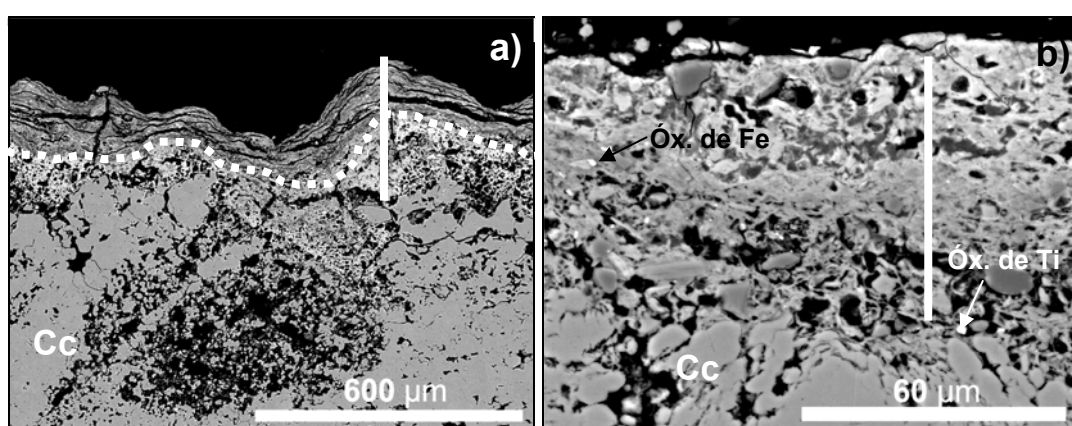


Fig. 89. a) Imagen SEM-BSE de la pátina de la fachada principal del monasterio de San Blas en la que se aprecia la porosidad del substrato en las proximidades de la pátina así como la pátina (espesor marcado con línea blanca). La pátina se divide en dos capas, separadas por la línea de puntos; la superior corresponde a la capa anaranjada observada en microscopía óptica mientras que la inferior corresponde a la capa isótropa; b) imagen SEM-BSE de la pátina del Palacio Ducal que se corresponde con la capa externa de la imagen a). Cc: calcita.

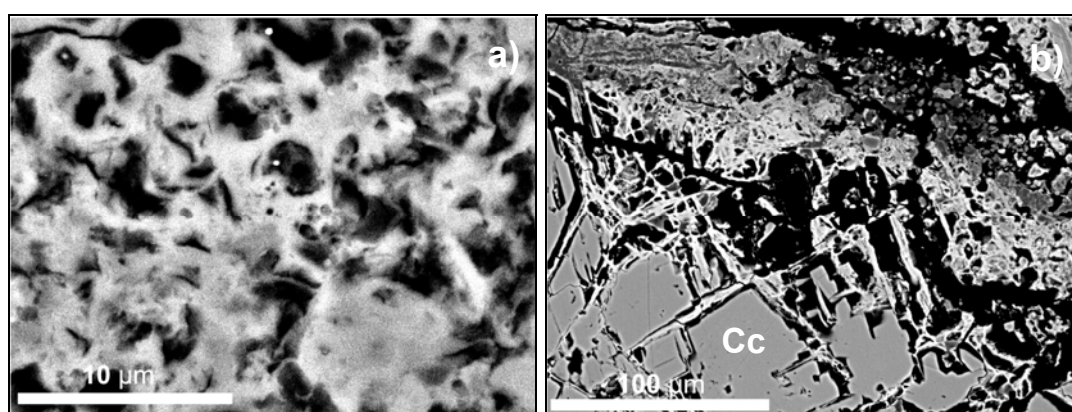


Fig. 90. Imágenes SEM-BSE de la pátina de la fachada principal del monasterio de San Blas. a) Detalle de la capa interna de naturaleza fosfática en la que se observa la elevada porosidad de este material, lo que le aporta una textura esponjosa y de baja cristalinidad; b) se aprecian los agregados fibrosos de naturaleza fosfática que se adhieren al substrato (en este caso formado por cristales de calcita). Cc: calcita.

Con el fin de conocer mejor la distribución de los elementos químicos se realizaron mapeados de distintos elementos mediante EDS (Fig. 91). Estos mapeados muestran la mayor proporción de Si, Al y Fe en las zonas más externas mientras que la concentración de P aumenta hacia el interior. Además, se detecta la presencia escasa y homogéneamente repartida de otros elementos como K, Cl y S. Por otro lado se confirma que el Ca es el constituyente común a todas las capas de la pátina.

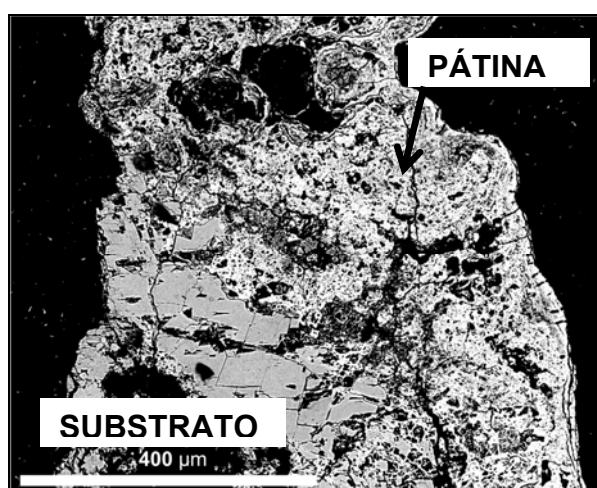
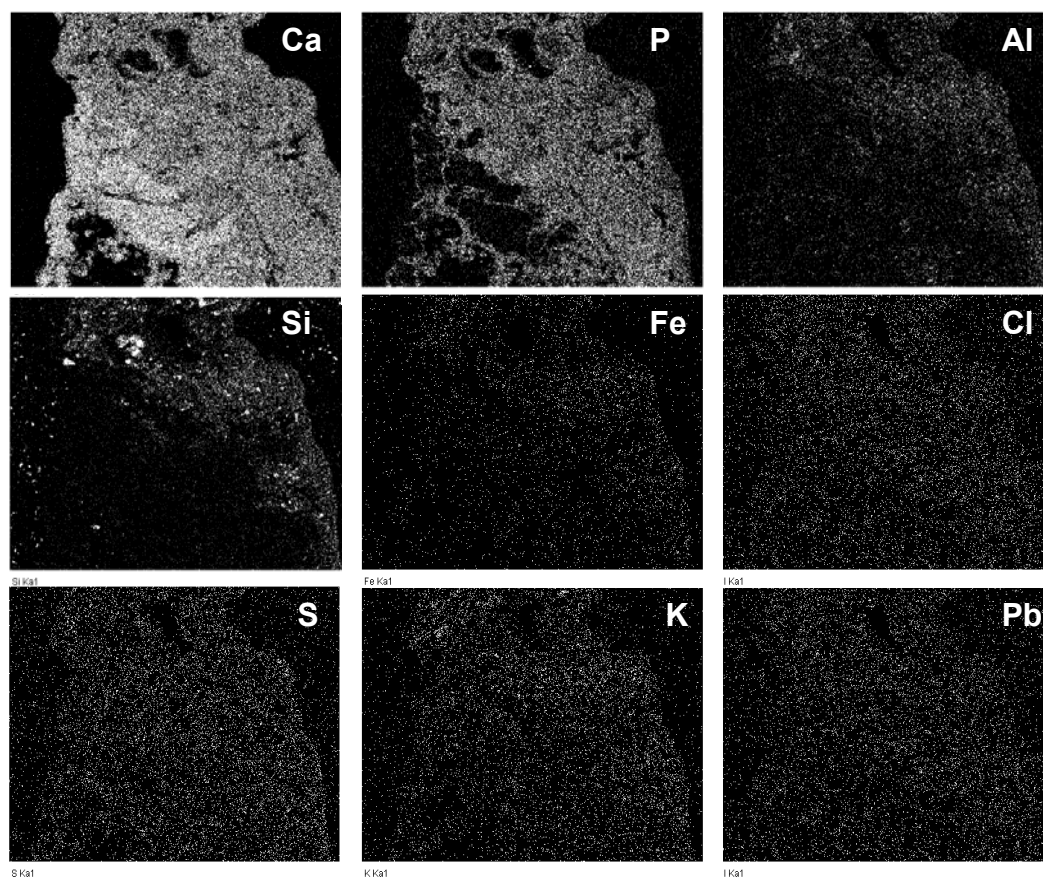


Fig. 91 Imagen SEM-BSE de la pátina de la Colegiata de San Pedro y San Pablo. En ella se ha realizado un análisis semicuantitativo de la distribución de distintos elementos.

Destacan Al y Si que se concentran hacia el exterior de la pátina; así como Ca y P que son los constituyentes mayoritarios.



Con SEM también se observa cómo la superficie de las pátinas presenta un aspecto entre masivo y grumoso, recubriendo completamente el sustrato (Fig. 92 a), aunque en algunos puntos se puede observar un craquelado (Fig. 92 b). Sin embargo, hay casos, como en la pátina del Arco de la cárcel, donde ésta no recubre totalmente la superficie y se pueden observar los cristales de calcita del sustrato (Fig. 92 c); se trata por tanto de un contacto neto, y también puede darse el caso de que la pátina se encuentre fuertemente adherida al sustrato (Fig. 92 d).

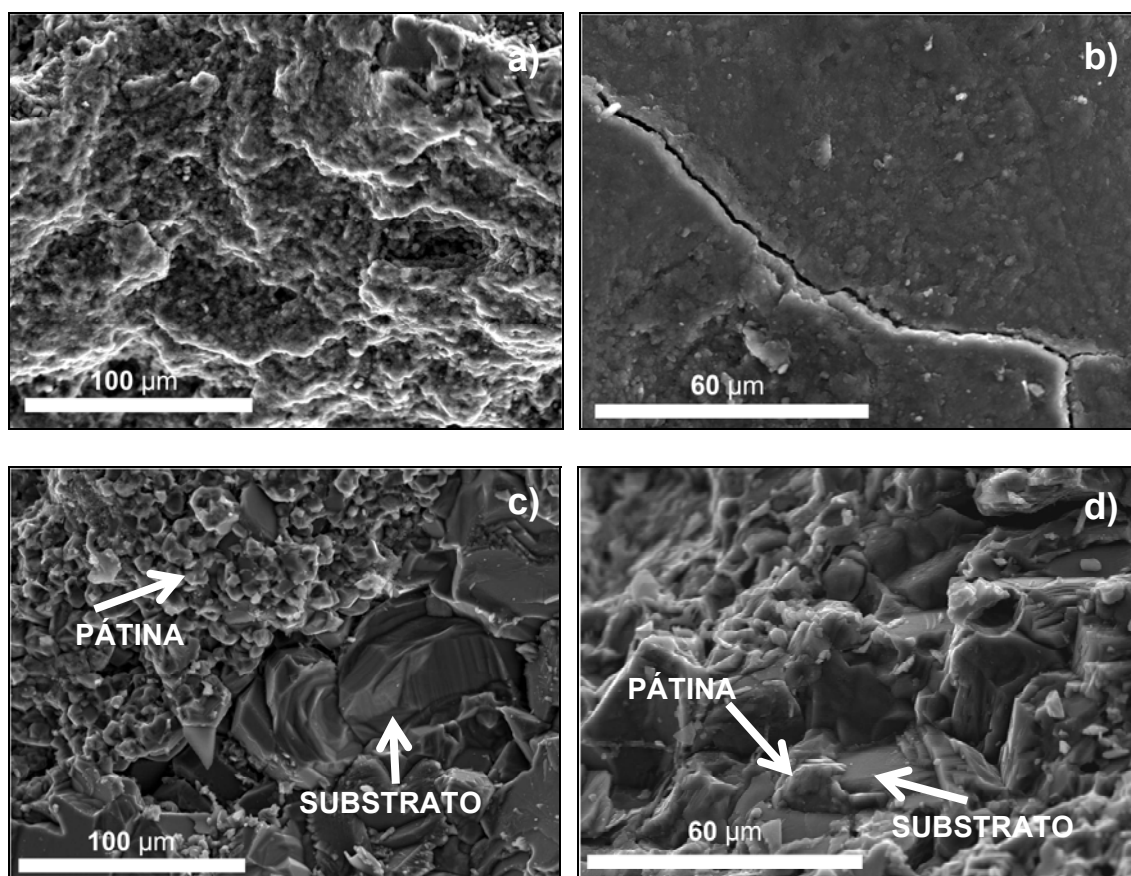


Fig. 92. Imágenes SEM-SE de distintas superficies de las pátinas; a) superficie exterior de la pátina de las Arcadas de la plaza de Santa Clara en la que se aprecia el aspecto masivo y grumoso y que tapiza por completo el sustrato; b) imagen de la pátina de la Colegiata de San Pedro y San Pablo en la que se aprecia la superficie lisa y el craquelado; c) y d) imágenes de la pátina del monasterio de San Blas en las que se observa el contacto entre pátina y sustrato.

Al observar el perfil transversal de las pátinas se aprecia cómo en todas las muestras disminuye el Si y Al en profundidad, mientras que se produce un incremento en la cantidad de P. De igual modo, los elementos K, Fe y Ti se encuentran mayoritariamente



en el exterior de la pátina (Fig. 93). En cuanto a la morfología, se observa cómo la zona externa de la pátina presenta un aspecto mucho más compacto que la zona interna. En algunas de las pátinas se detectan escasos cristales de yeso en el contacto con el sustrato, como en el monasterio de San Blas, y en mayor cantidad en el sustrato rocoso, lo que confirma que éste se está descamando por el desarrollo de subeflorescencias salinas, como por ejemplo en la pátina de las Arcadas. Por último, destacar la abundancia relativa de Pb en la superficie de la pátina del Arco de la cárcel (Fig. 94).

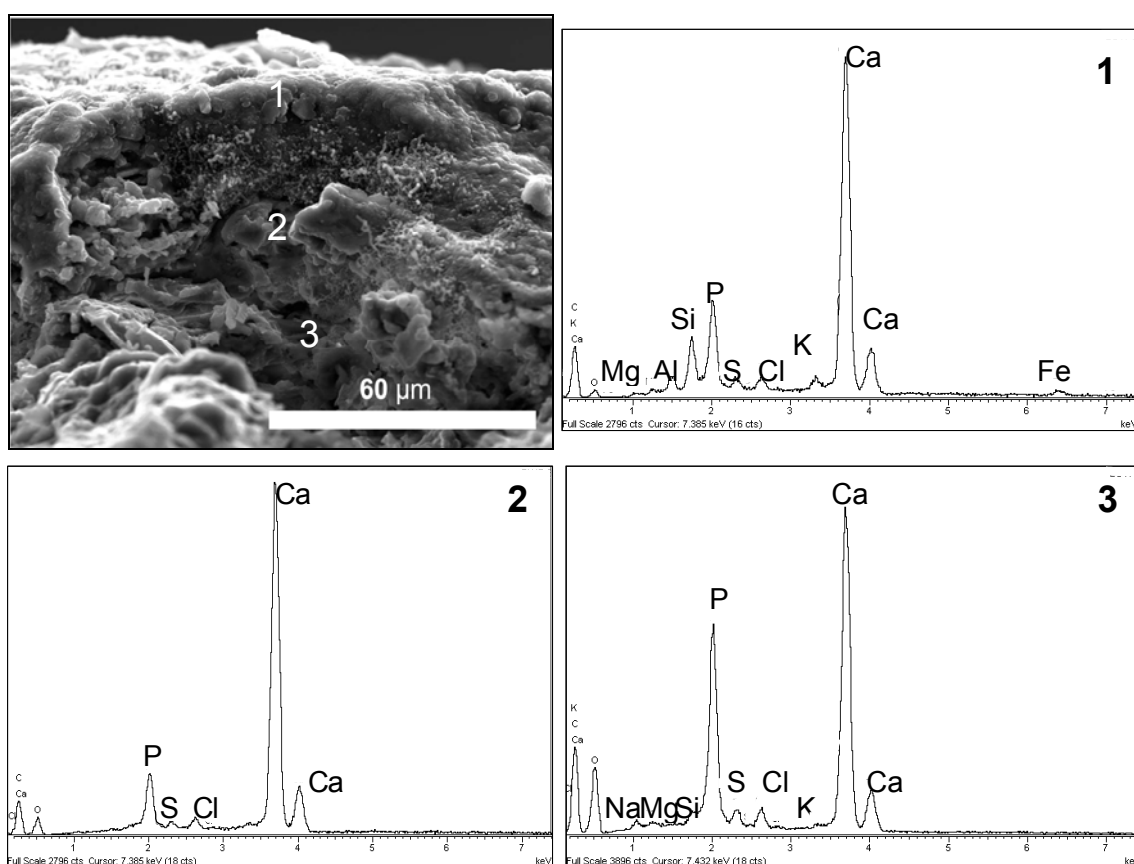


Fig. 93. Imagen SEM-SE de un perfil de la pátina de la colegiata de San Pedro y San Pablo en la que se señalan los puntos donde fueron realizados los distintos espectros EDS. Se aprecia una evolución de los elementos encontrados desde el exterior al interior de la pátina.

Algunas de estas pátinas se analizaron también con microsonda electrónica realizándose mapas y perfiles de elementos. Los resultados corroboran los obtenidos con SEM-EDS y además aportan nuevos datos como la existencia de Sr y Pb en la pátina de la Colegiata de San Pedro y Sr en la del Arco de la cárcel. Mientras que el Sr se distribuye de una forma homogénea, el Pb se concentra más hacia el exterior.

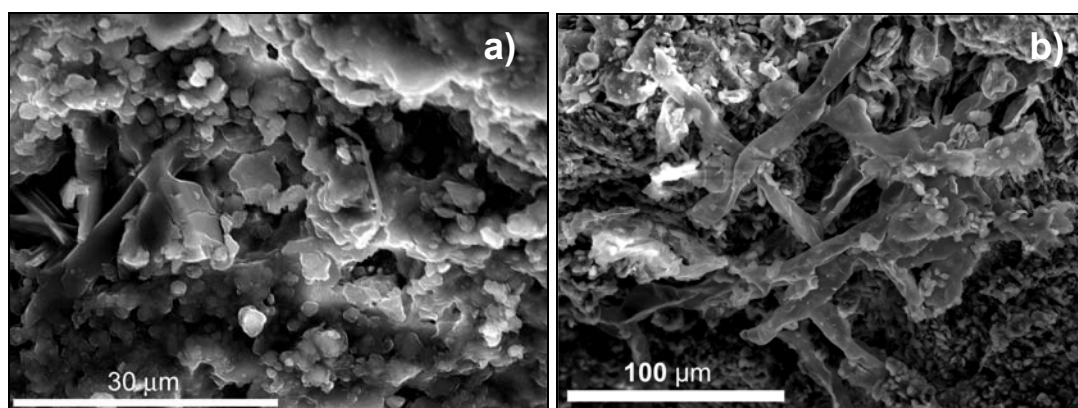


Fig. 94. Imágenes SEM-SE que muestran la presencia de cristales de yeso. En a) éstos se encuentran en el contacto entre la pátina y el sustrato de la fachada principal del monasterio de San Blas mientras que en b) se encuentran en la base el sustrato (Arcadas de la plaza de Santa Clara), lugar por el cual y debido a la existencia de estos cristales se producen descamados y por consiguiente la pérdida del material.

El hecho de que el uso de la microsonda proporcione mapas de falso color fue utilizado para obtener una mayor diferenciación de la distribución de las distintas capas. A modo de ejemplo (Fig. 95 y 96), se muestran los análisis llevados a cabo sobre la pátina del monasterio de San Blas, cuya imagen en microscopia óptica se observa en la figura 81 d. En esta imagen se diferencian tres capas, la más externa que se corresponde con la capa blanda, constituida por Ca, Si, Fe y K, y donde la ausencia total de P es significativa; una segunda capa coincidente con la anaranjada que es rica en Ca, Si y Al, y una capa más interna cuya composición principal es Ca y P, aunque en las zonas más externas existen parches enriquecidos en Fe y Al. Se detectan también trazas de Ba.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 40-42. En la tabla 40 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar, mientras que en la tabla 41 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), y del sustrato (S); y en la tabla 42 la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos.

Se detecta un incremento considerable en la pátina de casi todos los elementos con respecto del sustrato. De este modo elementos como el K, Cu y Pb que no se determinan en el sustrato, sí aparecen en la pátina. Hay excepciones como el caso del S en la pátina de la fachada lateral del monasterio de San Blas, que disminuye de forma notable en comparación con la cantidad de S del sustrato.

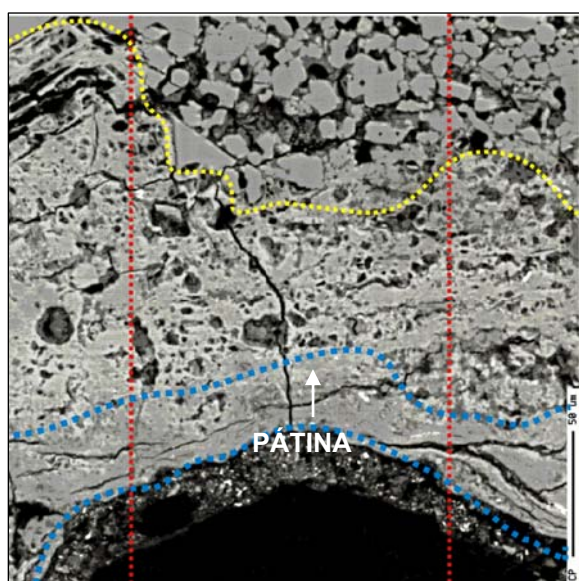
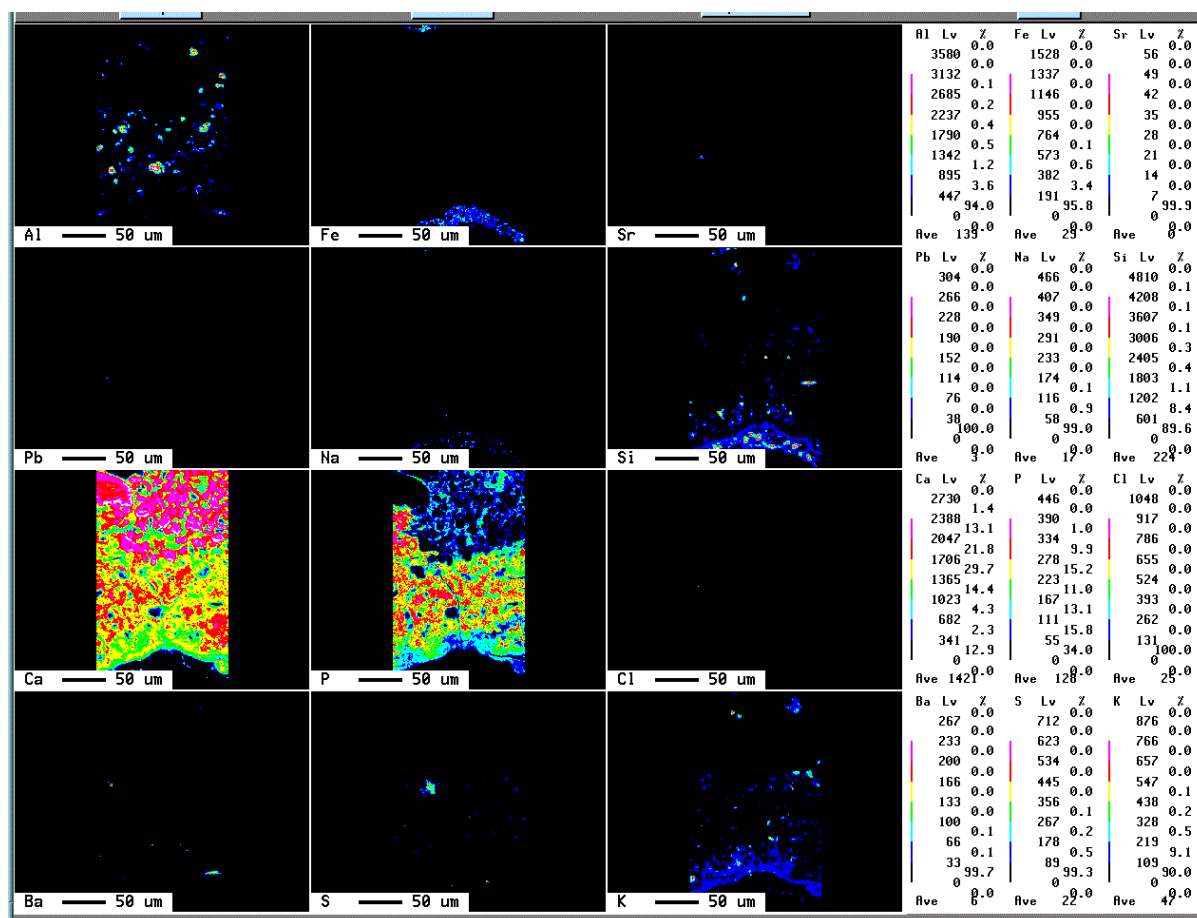


Fig. 95. Imagen SEM-BSE de la pátina de la fachada principal del monasterio de San Blas. Ver imagen con microscopio óptico en figura 81 d. La parte superior corresponde al sustrato. La zona más externa de la pátina corresponde a la capa definida como blanda. Se realizaron mapas de la zona enmarcada entre las líneas rojas de los siguientes elementos: Al, Fe, Sr, Pb, Na, Si, Ca, P, Cl, Ba, S y K. La línea amarilla marca el contacto con el sustrato mientras que las azules marcan la división entre las distintas capas obtenidas tras observar los mapas de falso color que se muestran en la imagen inferior y en detalle en la figura 96. La imagen inferior muestra los mapas en falso color de los elementos. Los tonos fríos y cálidos indican menor y mayor abundancia respectivamente.



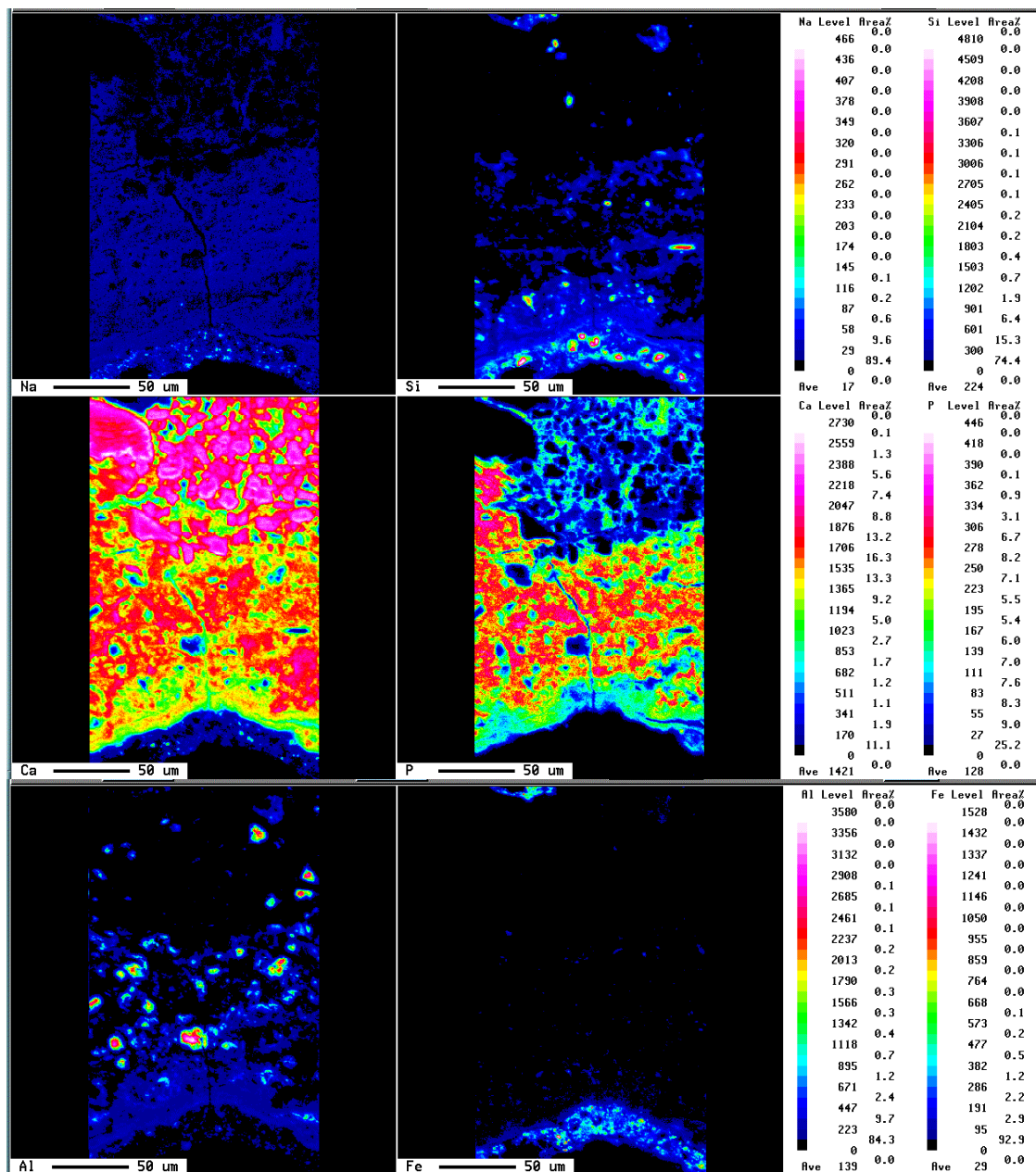


Fig. 96. Mapas en falso color de los distintos elementos químicos analizados en la pátina de la fachada principal del monasterio de San Blas. Imágenes aumentadas de la figura 95. En ellos se aprecia mejor la distribución de los elementos químicos, en este caso Na, Si, Ca, P, Al y Fe. Se distingue el sustrato (mayor cantidad de Ca), la pátina (zona intermedia) y en el exterior una capa en la que hay una ausencia total de P (capa blanda).

Tabla 40. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de Lerma.

|    | Monasterio de San Blas (fachada principal) BU-LE-02-S | Monasterio de San Blas (fachada principal) BU-LE-02-P | Monasterio de San Blas (fachada lateral) BU-LE-04-S | Monasterio de San Blas (fachada lateral) BU-LE-04-P | Colegiata de San Pedro y San Pablo BU-LE-05-S | Colegiata de San Pedro y San Pablo BU-LE-05-P | Arco de la cárcel BU-LE-07-S | Arco de la cárcel BU-LE-07-P |
|----|---|---|---|---|---|---|------------------------------|------------------------------|
| Si | 288   | 1013  | 324   | 1470  | 280   | 901   | 481                          | 798                          |
| P  | 45  | 1589  | 312   | 1378  | 258   | 2400  | 98                           | 831                          |
| S  | 769   | 1959  | 2385  | 629   | 739   | 2310  | 347                          | 608                          |
| Cl | 230   | 1320  | 361   | 520   | 318   | 981   | 2086                         | 4007                         |
| K  | 0   | 8254  | 0   | 7981  | 0   | 3928  | 0                            | 10310                        |
| Ca | 674179  | 283350  | 626573  | 240463  | 578272  | 317367  | 546728                       | 258719                       |
| Ti | 203   | 1571  | 147   | 2433  | 185   | 1492  | 479                          | 1517                         |
| Mn | 32  | 2243  | 72  | 3895  | 35  | 2048  | 194                          | 2335                         |
| Fe | 1435  | 78061   | 1711  | 93055   | 1858  | 35911   | 4820                         | 72784                        |
| Cu | 0   | 485   | 0   | 179   | 0   | 245   | 0                            | 0                            |
| Zn | 0   | 1260  | 6   | 2463  | 287   | 3299  | 156                          | 5358                         |
| Sr | 129   | 467   | 220   | 478   | 138   | 428   | 164                          | 236                          |
| Pb | 0   | 230   | 0   | 102   | 0   | 2357  | 0                            | 977                          |

Tabla 41. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Lerma.

|    | Monasterio de San Blas (fachada principal) BU-LE-02-P | Monasterio de San Blas (fachada lateral) BU-LE-04-P | Colegiata de San Pedro y San Pablo BU-LE-05-P | Arco-Cárcel BU-LE-07-P | Monasterio de San Blas (fachada principal) BU-LE-02-S | Monasterio de San Blas (fachada lateral) BU-LE-04-S | Colegiata de San Pedro y San Pablo BU-LE-05-S | Arco de la cárcel BU-LE-07-S |
|----|---|---|---|------------------------|---|---|---|------------------------------|
| Si | 3.58E-03  | 6.11E-03  | 2.84E-03                                      | 3.08E-03               | 4.27E-04  | 5.17E-04  | 4.84E-04                                      | 8.80E-04                     |
| P  | 5.61E-03  | 5.73E-03  | 7.56E-03                                      | 3.21E-03               | 6.67E-05  | 4.98E-04  | 4.46E-04                                      | 1.79E-04                     |
| S  | 6.91E-03  | 2.62E-03  | 7.28E-03                                      | 2.35E-03               | 1.14E-04  | 3.81E-03  | 1.28E-03                                      | 6.35E-04                     |
| Cl | 4.66E-03  | 2.16E-03  | 3.09E-03                                      | 1.55E-02               | 3.41E-04  | 5.76E-04  | 5.50E-04                                      | 3.82E-03                     |
| K  | 2.91E-02  | 3.32E-02  | 1.24E-02                                      | 3.99E-02               | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                     |
| Ca | 1.00E+00  | 1.00E+00  | 1.00E+00                                      | 1.00E+00               | 1.00E+00  | 1.00E+00  | 1.00E+00                                      | 1.00E+00                     |
| Ti | 5.54E-03  | 1.01E-02  | 4.70E-03                                      | 5.86E-03               | 3.01E-04  | 2.35E-04  | 3.20E-04                                      | 8.76E-04                     |
| Mn | 7.92E-03  | 1.62E-02  | 6.45E-03                                      | 9.03E-03               | 4.75E-05  | 1.15E-04  | 6.05E-05                                      | 3.55E-04                     |
| Fe | 2.75E-01  | 3.87E-01  | 1.13E-01                                      | 2.81E-01               | 2.13E-03  | 2.73E-03  | 3.21E-03                                      | 8.82E-03                     |
| Cu | 1.71E-03  | 7.44E-04  | 7.72E-04                                      | 0.00E+00               | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                     |
| Zn | 4.45E-03  | 1.02E-02  | 1.04E-02                                      | 2.07E-02               | 0.00E+00  | 9.58E-06  | 4.96E-04                                      | 2.85E-04                     |
| Sr | 1.65E-03  | 1.99E-03  | 1.35E-03                                      | 9.12E-04               | 1.91E-04  | 3.51E-04  | 2.39E-04                                      | 3.00E-04                     |
| Pb | 8.12E-04  | 4.24E-04  | 7.43E-03                                      | 3.78E-03               | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                     |

Tabla 42. Diferencia pátina-substrato de los valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Lerma.

|    | Monasterio de San Blas (fachada principal) BU-LE-02-P-S | Monasterio de San Blas (fachada lateral) BU-LE-04-P-S | Colegiata de San Pedro y San Pablo BU-LE-05-P-S | Arco de la cárcel BU-LE-07-P-S |
|----|---|---|---|--------------------------------|
| Si | 3.15E-03  | 5.60E-03  | 2.35E-03  | 2.20E-03                       |
| P  | 5.54E-03  | 5.23E-03  | 7.12E-03  | 3.03E-03                       |
| S  | 6.80E-03  | -1.19E-03   | 6.00E-03  | 1.72E-03                       |
| Cl | 4.32E-03  | 1.59E-03  | 2.54E-03  | 1.17E-02                       |
| K  | 2.91E-02  | 3.32E-02  | 1.24E-02  | 3.99E-02                       |
| Ca | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00                       |
| Ti | 5.24E-03  | 9.88E-03  | 4.38E-03  | 4.99E-03                       |
| Mn | 7.87E-03  | 1.61E-02  | 6.39E-03  | 8.67E-03                       |
| Fe | 2.73E-01  | 3.84E-01  | 1.10E-01  | 2.73E-01                       |
| Cu | 1.71E-03  | 7.44E-04  | 7.72E-04  | 0.00E+00                       |
| Zn | 4.45E-03  | 1.02E-02  | 9.90E-03  | 2.04E-02                       |
| Sr | 1.46E-03  | 1.64E-03  | 1.11E-03  | 6.12E-04                       |
| Pb | 8.12E-04  | 4.24E-04  | 7.43E-03  | 3.78E-03                       |

Los elementos que presentan un mayor incremento son el Fe y el K. Un elemento cuyo incremento es bajo y que aparece en todas las pátinas estudiadas de forma similar, menos en la del Arco de la cárcel, es el Sr. Las pátinas del monasterio de San Blas son las que presentan un mayor incremento de Si mientras que la pátina de la colegiata de San Pedro y San Pablo es la que presenta un mayor incremento de P. Fe, Mn y Ti siguen un patrón similar, es decir, a mayor cantidad de Fe mayor cantidad de Ti y Mn; esto es lógico ya que es sabido que son elementos que suelen encontrarse asociados en la naturaleza al poseer características, como el radio atómico, similares. Es destacable también la presencia, aunque en menor proporción, de Cu y Zn en las pátinas (Fig. 97).

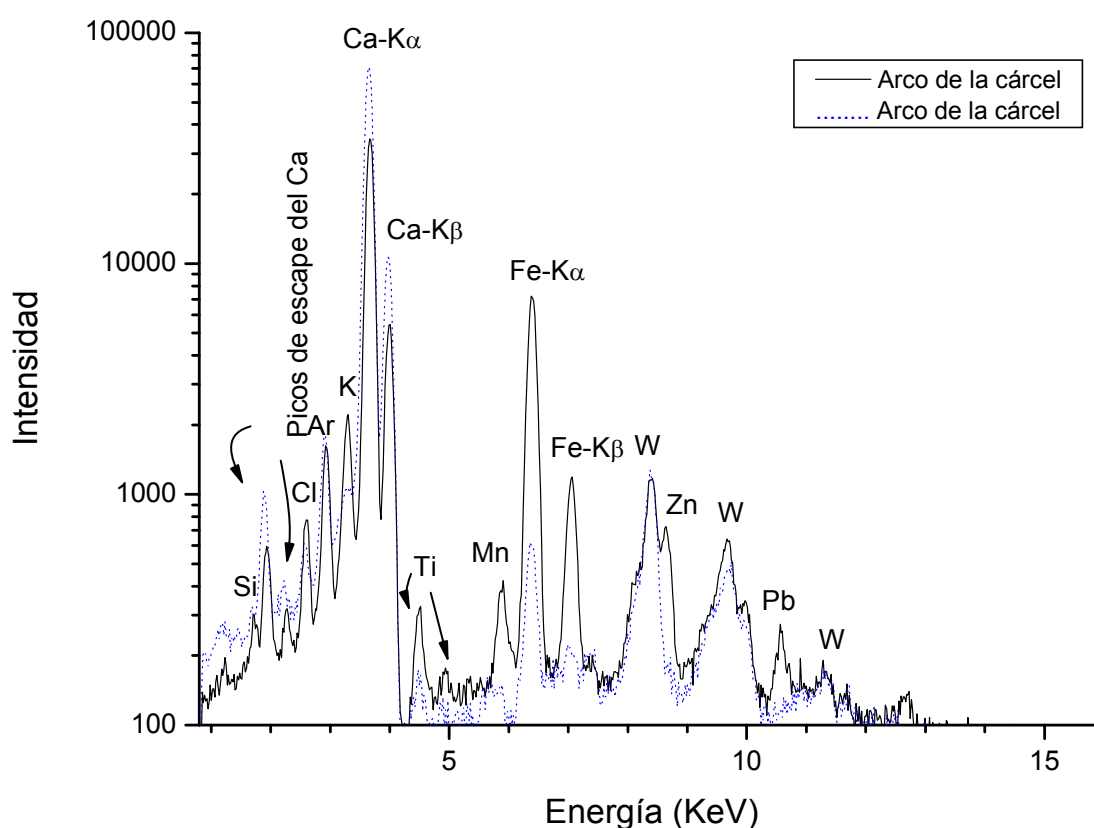


Fig. 97. Espectro EDXRF de la pátina y el sustrato del Arco de la cárcel, Lerma.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca en todas las muestras, de Sr en la pátina del monasterio de San Blas, en la pátina de la colegiata de San Pedro y San Pablo y en la del Arco de la cárcel y, de Pb en la pátina de la colegiata y en la del Arco

de la cárcel. Sin embargo, el Sr y el Pb no se detectaron en todos los pulsos que se hicieron sobre la muestra. Por otra parte, en la fachada principal del monasterio de San Blas también se detecta Al y Fe en esta condición, aunque los picos son muy pequeños (Fig. 98). Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en todas las pátinas de la colegiata de San Pedro y San Pablo, mientras que en el sustrato sólo se detectan C y Si. Destacar que en el caso de la fachada lateral del monasterio de San Blas, en el análisis del primer pulso de láser no se detectaba P, pero en los siguientes pulsos que profundizaban en la muestra sí se detectaba este elemento químico.

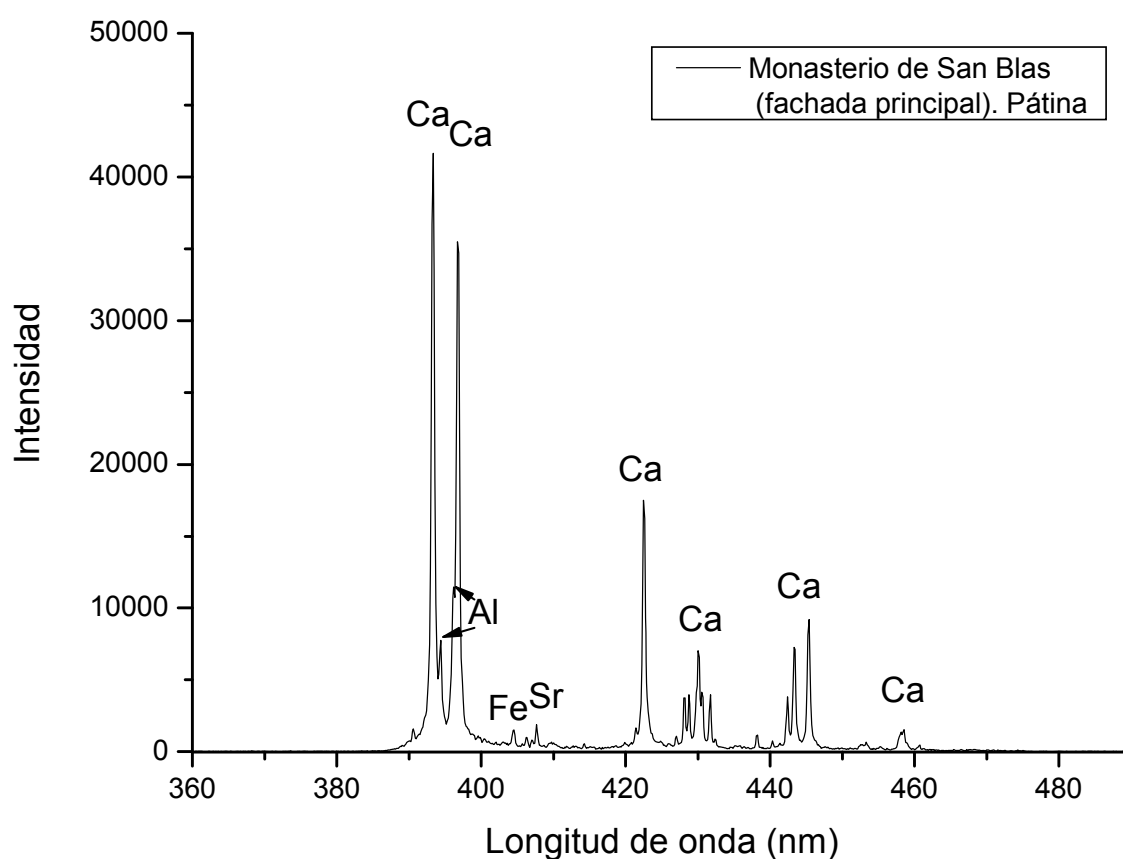


Fig. 98. Espectro LIBS con el centro en 430 nm donde se observan los picos de Ca, Al, Fe y Sr.

En las tablas 43 y 44 se muestran los resultados del análisis mediante cromatografía iónica.

Tabla 43. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de Lerma.

| Muestra (1 g/l)                                | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|--|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Monasterio de San Blas. Fachada ppal. BU-LE-01 | -                | 11524,7         | -               | 16,9            | 167,8           | 129,3           | 116,3           |
| Colegiata de San Pedro y San Pablo. BU-LE-05   | -                | 11794,8         | -               | 16,7            | 238,6           | 123,4           | 80,2            |
| Arco de la cárcel. BU-LE-07                    | -                | 11836,6         | -               | 17,7            | 186,7           | 111,1           | 71,8            |
| Arcadas de la plaza de Santa Clara. BU-LE-09   | -                | 12384,9         | -               | 18,3            | 172,0           | 129,6           | 80,0            |
| Palacio Ducal. BU-LE-10                        | -                | 15294,4         | -               | 11,4            | 116,3           | 80,9            | 22,0            |

Tabla 44. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de Lerma.

| Muestra (1 g/l)                               | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|---|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Monasterio de San Blas Fachada ppal. BU-LE-01 | 0,1          | 2,7            | 28,3          | 1,9             |
| Colegiata de San Pedro y San Pablo. BU-LE-05  | -            | 2,4            | 32,0          | 1,3             |
| Arco de la cárcel. BU-LE-07                   | -            | 4,0            | 28,2          | 0,7             |
| Arcadas de la plaza de Santa Clara. BU-LE-09  | 0,1          | 3,4            | 26,3          | 0,8             |
| Palacio Ducal. BU-LE-10                       | -            | 2,3            | 19,3          | 1,5             |

En todas las muestras la mayor concentración corresponde a los fosfatos, le siguen los sulfatos y por último los oxalatos. La pátina que presenta una mayor concentración de fosfatos es la de la colegiata de San Pedro y San Pablo, mientras que la que presenta una mayor proporción de oxalatos es la de la fachada principal del monasterio de San Blas. A su vez, la que presenta una menor concentración de oxalatos es la pátina del Palacio Ducal. En cuanto a los cationes, los valores son bastante parecidos presentando mayor contenido en Ca la pátina de la Colegiata de San Pedro y San Pablo, y mayor contenido en Mg la pátina de la fachada principal del Monasterio de San Blas.





#### 4.2.5 Pátinas de Hortigüela (Burgos)

##### 4.2.5.a Localización e historia. Contexto

Hortigüela (coordenadas UTM: 30T 461358, 4655270), está situada en la mitad sur de la provincia de Burgos, en la comarca del Arlanza. Situado al oeste de Covarrubias, se accede por la N-234, a 41 kms de Burgos, o por la comarcal C-110 desde Lerma, a 35 km. De esta localidad se estudiaron las pátinas encontradas en el Monasterio de San Pedro de Arlanza (Fig. 99). El monasterio se localiza al oeste de Hortigüela sobre un promontorio en la margen derecha del río Arlanza. Actualmente se encuentra en ruinas y está siendo restaurado, aunque de forma paulatina. Una de las muestras de esta restauración se puede observar en el ábside (Fig. 99 b). El hecho de que la fachada de donde se obtuvieron las pátinas no haya sido restaurada hace que se puedan estudiar las muestras en su estado original. Aunque la tradición (**Pérez Arroyo, 1990**), ha asignado su fundación a Walia -rey visigodo- ésto no se ha podido confirmar. Lo que sí se sabe es que se trata de un monasterio benedictino, erigido por Gonzalo Fernández, padre de Fernán González, en el año 912. La iglesia del Monasterio se comenzó a construir en el año 1088 (**Monteverde, 1956**) y se terminó en el siglo XIII. Posteriormente se reformó durante los siglos XV y XVI. Fue abandonado después de la desamortización de Mendizábal (1836). En 1841 se trasladaron los sepulcros de Fernán González y su esposa a la Colegiata de Covarrubias. En 1844 salió a pública subasta todo él a excepción de la iglesia, coro y antecoro (**Pérez Arroyo, 1990**) lo que hizo que poco a poco fueran desapareciendo distintos elementos, como la fachada románica de la iglesia que fue trasladada en 1895 al Museo Arqueológico Nacional o la portada de la iglesia al claustro que fue trasladada al Museo de Burgos. Posteriormente un incendio, en el año 1894, hizo que se derrumbaran las techumbres. A este incendio, **De los Ríos y Fernández de Villalta (1896)** atribuyen el color rojizo de las paredes. Además, se sabe que parte de las piedras de la abadía se utilizaron en la construcción de la canalización del río Arlanza, en Burgos, y en la construcción de la carretera (**Pérez Arroyo, 1990**).

Fue declarado monumento histórico-artístico el 3 de Junio de 1931 (**Gaceta de Madrid de 4 de Junio de 1931**) y el 19 de Noviembre de 1979 fue declarado conjunto histórico-artístico (**BOE 25-02-1980**).

#### 4.2.5.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

Aunque el monasterio tiene un origen románico los restos de pátina estudiados proceden de la entrada situada al norte (Fig. 100) al conocido como claustro menor o nuevo. Este claustro fue construido durante el siglo XVII (**Herráez Ortega y Teijeira Pablos, 2003**). Las pátinas aparecen tanto en las pilastras situadas a los lados de la puerta de la puerta (Fig. 101 a, b y d) como en la parte superior de la fachada (Fig. 101 c). Se tomaron muestras de la pátina de las pilastras, donde como se puede observar en la Fig. 102 existe cierta pérdida de material, producida, en ocasiones, por descamaciones debidas al biodeterioro producido en el substrato rocoso a escasos milímetros del contacto entre pátina y substrato (Fig. 102 b). Otra característica a destacar es que existe colonización de líquenes sobre estas pátinas, pero sólo en las zonas que han estado cubiertas parcialmente por plantas superiores, lo que ha hecho que existieran niveles de humedad más altos al evitar la exposición directa la sol (Fig. 101 d).

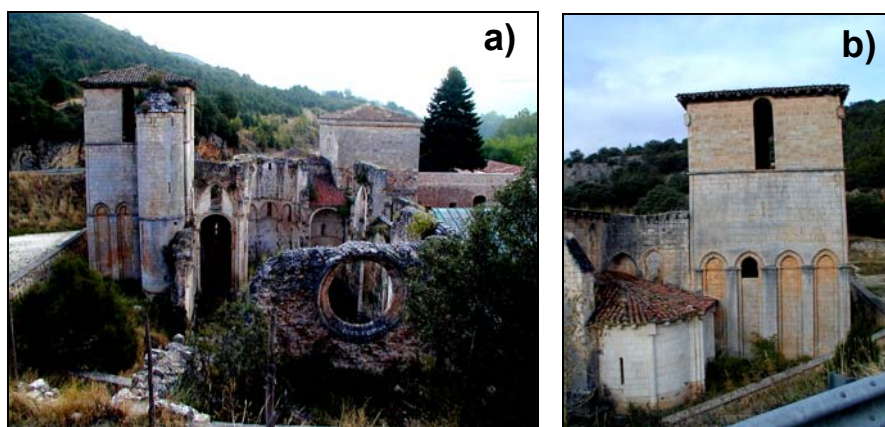


Fig. 99. a) Vista sur del Monasterio de San Pedro de Arlanza. Se observa el estado de ruina y la ausencia de cubiertas; b) imagen en la que se aprecia un ábside restaurado.



Fig. 100. a) Vista norte y actual entrada al monasterio de San Pedro de Arlanza a través del claustro menor o nuevo.



Fig. 101. Distintas vistas de la presencia de pátinas en el monasterio de San Pedro de Arlanza, Hortigüela, Burgos. a) y b) muestran las pilastras situadas a los lados de la puerta y c) la parte superior de la fachada. En la imagen d) se muestra más claramente la colonización por líquenes aunque también es observable en las otras imágenes. Igualmente se observa la presencia de plantas superiores.

En la tabla 45 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato. Esto se puede observar más claramente en las figuras 103-105.



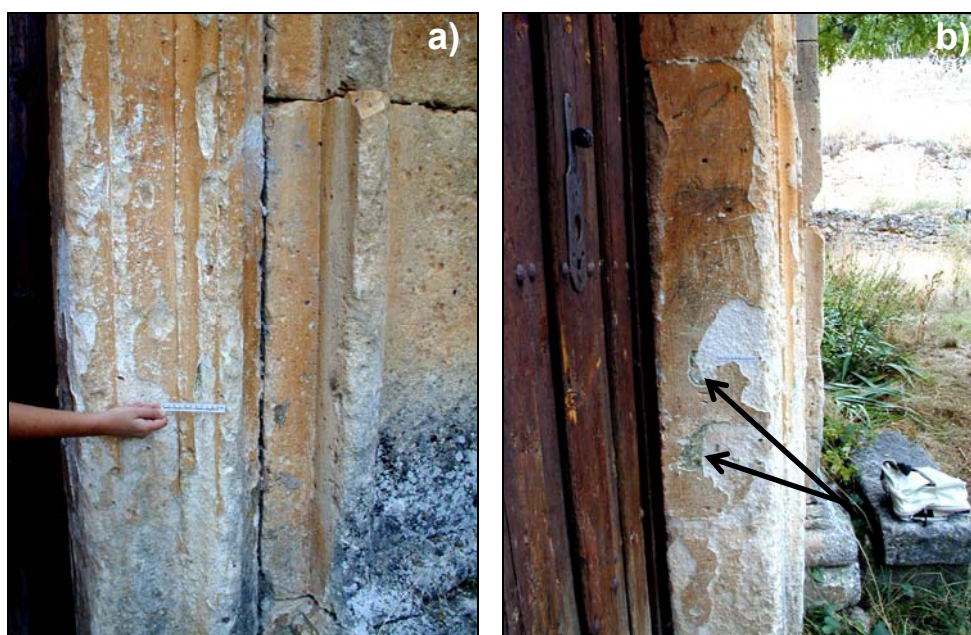


Fig. 102. a) Imagen en la que se muestra cómo la pátina aparece de forma continua en algunos puntos mientras que en otros ha empezado perderse; b) imagen en la que se aprecia cómo una de las causas de su pérdida es el biodeterioro que se está produciendo desde el interior del sustrato, las flechas negras señalan los puntos donde se puede observar el desarrollo biológico que ha producido el descamado de la pátina.

Tabla 45. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en el monasterio de San Pedro de Arlanza (Hortigüela, Burgos).

| Muestras   | $L^*$            | $a^*$            | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| M. de San Pedro de Arlanza. Pilastra: izquierda puerta | $68,86 \pm 1,37$ | $11,42 \pm 0,51$ | $23,63 \pm 0,63$ | $26,26 \pm 0,55$ | $42,02 \pm 0,80$ | $-27,48 \pm 1,66$ |
| M. de San Pedro de Arlanza. Pilastra: derecha puerta   | $68,72 \pm 0,80$ | $11,62 \pm 1,07$ | $24,89 \pm 2,52$ | $27,47 \pm 2,72$ | $43,80 \pm 3,38$ | $-30,34 \pm 6,11$ |
| M. de San Pedro de Arlanza. Substrato                  | $86,77 \pm 0,13$ | $2,22 \pm 0,02$  | $11,58 \pm 0,03$ | $11,79 \pm 0,03$ | $18,60 \pm 0,07$ | $17,99 \pm 0,25$  |

Notas: Tonos rojos ( $+a^*$ ), tonos verdes ( $-a^*$ ), tonos amarillos ( $+b^*$ ) y tonos azules ( $-b^*$ ).

El color de las pátinas está caracterizado por ser muy similar, con unos índices de amarillo altos entre 42 y 44 unidades; hay un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto al sustrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. Con respecto a la luminosidad se produce una disminución en las pátinas con respecto a su sustrato, lo que coincide con la disminución del índice de blanco.

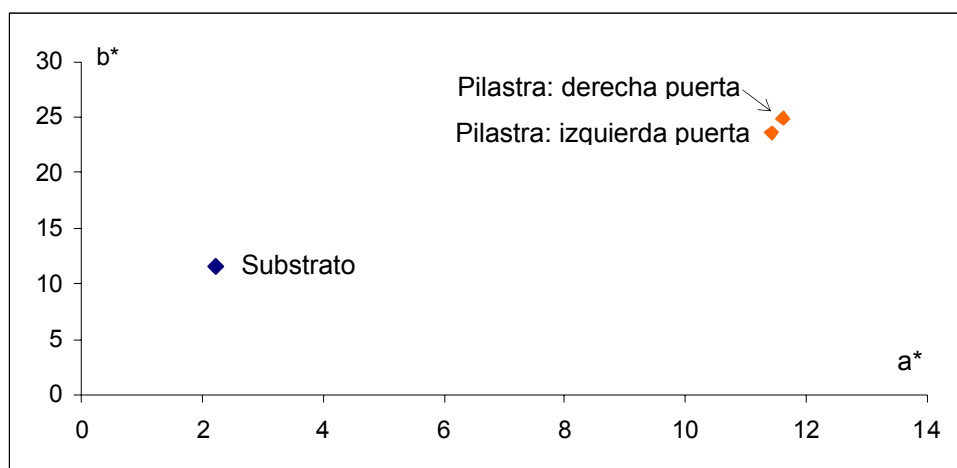


Fig. 103. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas del monasterio de San Pedro de Arlanza (Hortigüela, Burgos).

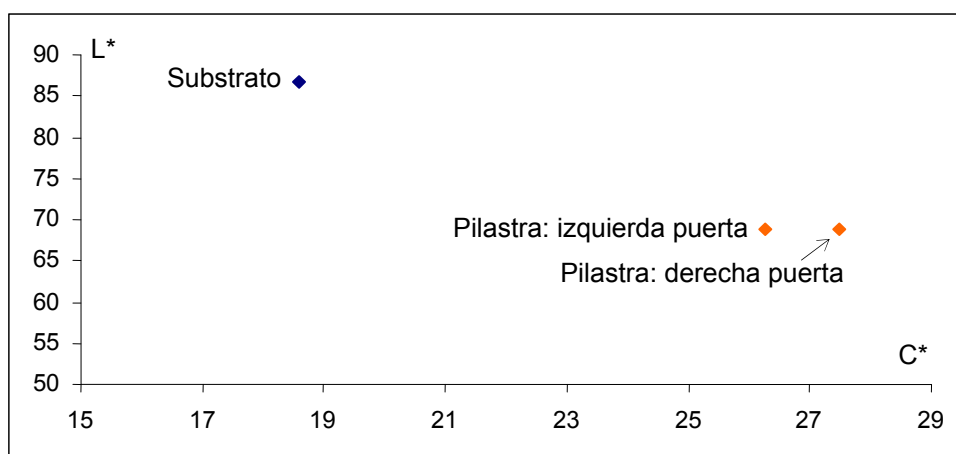


Fig. 104. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) de las medidas del monasterio de San Pedro de Arlanza (Hortigüela, Burgos).

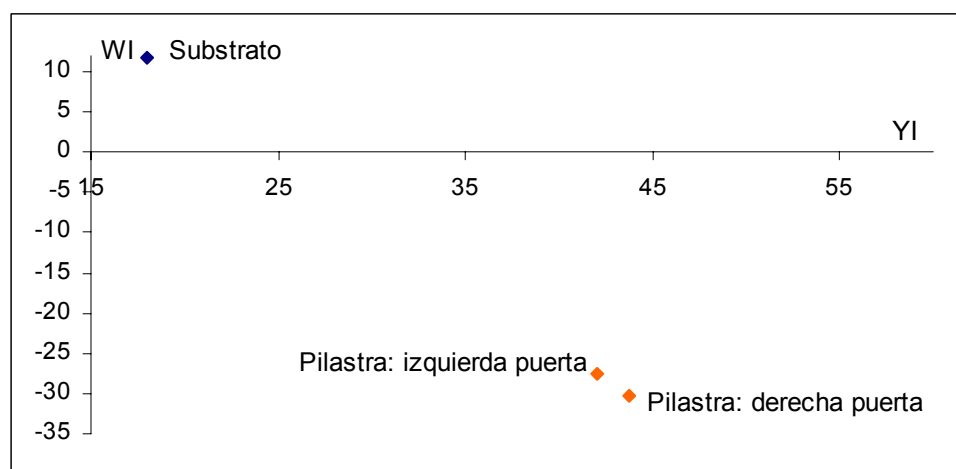


Fig. 105. Representación del índice de blanco ( $WI$ ) frente al índice de amarillo ( $YI$ ) de las medidas del monasterio de San Pedro de Arlanza (Hortigüela, Burgos).

El análisis mineralógico revela que el substrato está compuesto por calcita y yeso en baja proporción. Este yeso es muy probable que se haya formado por procesos de alteración en el edificio. En cuanto al análisis de las pátinas se encuentra calcita y weddellita. En la pátina de la pilastra de la derecha de la puerta se detecta algo de cuarzo. El substrato (caliza de Hontoria) es similar al empleado en los monumentos estudiados de Covarrubias y Lerma. Se trata, por tanto, de una bioesparita (**Folk, 1959**) con cemento esparítico de tipo mosaico o sintaxial; presenta también porosidad interpartícula en la que ocasionalmente se ha desarrollado cemento de tipo drusy, y porosidad intrapartícula. Existen placas de equinodermos micritizadas y con cemento marginal de recrecimiento sintaxial (cemento tipo rim). Además de los equinodermos, se observan algas rojas, briozoos, moluscos y foraminíferos (miliólidos) (Fig. 106 a). Tanto las muestras tomadas en la pilastra a la izquierda de la puerta como en la pilastra a su derecha presentan similares características. Estas son continuas y recubren por completo el substrato (Fig. 106. b-f). La morfología externa es lisa. Se distingue una sola capa con un espesor con un espesor mínimo, medio y máximo de 12, 30 y 250  $\mu\text{m}$  respectivamente. El espesor máximo lo alcanza al rellenar huecos como el que se aprecia en la figura 106 c. No presenta una estructura interna definida ni fisuración. El contacto con el substrato es neto. A pesar de no mostrar una estructura definida, sí se observa que presenta una porosidad más elevada que el substrato pétreo como revela la imagen de la pátina tomada con el microscopio de fluorescencia en la que la pátina presenta una luminosidad más intensa (Fig. 106 f). Al observarse con microscopía electrónica se constata que las pátinas están formadas por una sola capa sin estructura definida aunque en algunos puntos se puede observar una fina capa en el exterior constituida por carbonato cálcico como revela el análisis EDS (Fig. 107 a y c). Sin embargo, la composición del conjunto de la pátina se caracteriza por la presencia de Ca, Si, Al, Mg, K y Fe (Fig. 107 d y e). La presencia de P es muy escasa y se localiza de forma puntual en forma de agregados (Fig. 107 b y f). Otro de los componentes presentes en la pátina son los óxidos de Fe y de Ti, como se puede apreciar en la figura 108 a. Si observamos la superficie de los fragmentos de la pátina se aprecia que ésta es irregular, aunque en algunos puntos presenta un aspecto externo muy liso (Fig. 108 b), en los que en ocasiones la presencia de yeso es elevada (Fig. 108 c). Esto quizás sea debido a la posterior aplicación de un enlucido sobre la pátina del que sólo quedarían algunos restos.



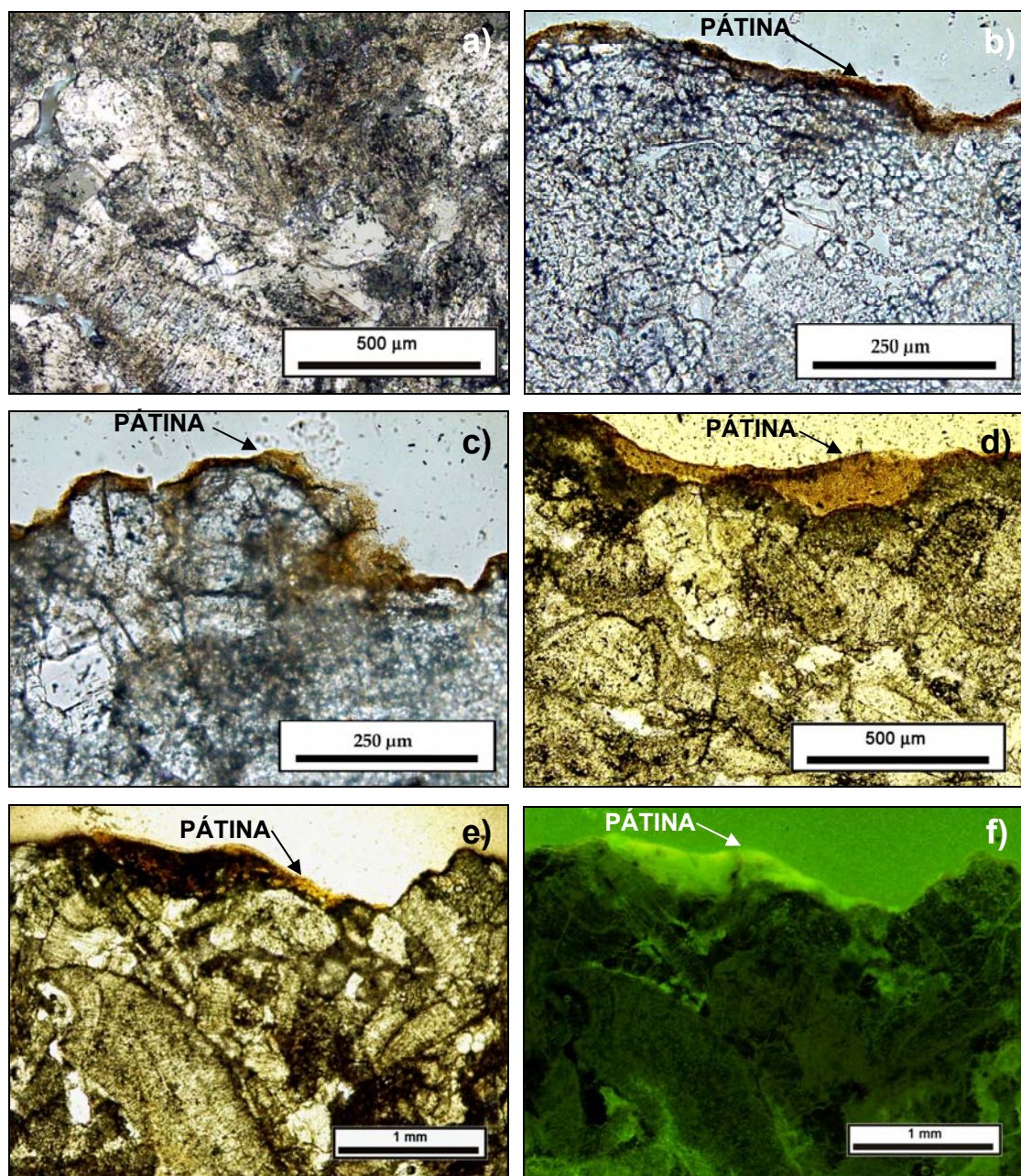


Fig. 106. a) Imagen con nicoles paralelos de la caliza que constituye el sustrato de la pátina en el monasterio de San Pedro de Arlanza; b, c y d) imágenes con nicoles paralelos en los que se muestran distintos espesores de la pátina así como su aspecto homogéneo y el aspecto liso en el exterior; d) imagen similar a e) pero tomada con el microscopio de fluorescencia en la que se observa la elevada luminosidad que presenta la pátina indicando así su mayor porosidad con respecto al sustrato. Las imágenes a) y b) corresponden a imágenes tomadas de las muestras procedentes de la pilastra a la izquierda de la puerta mientras que las imágenes c), d), e) y f) fueron tomadas de las muestras procedentes de la pilastra a la derecha de la puerta.



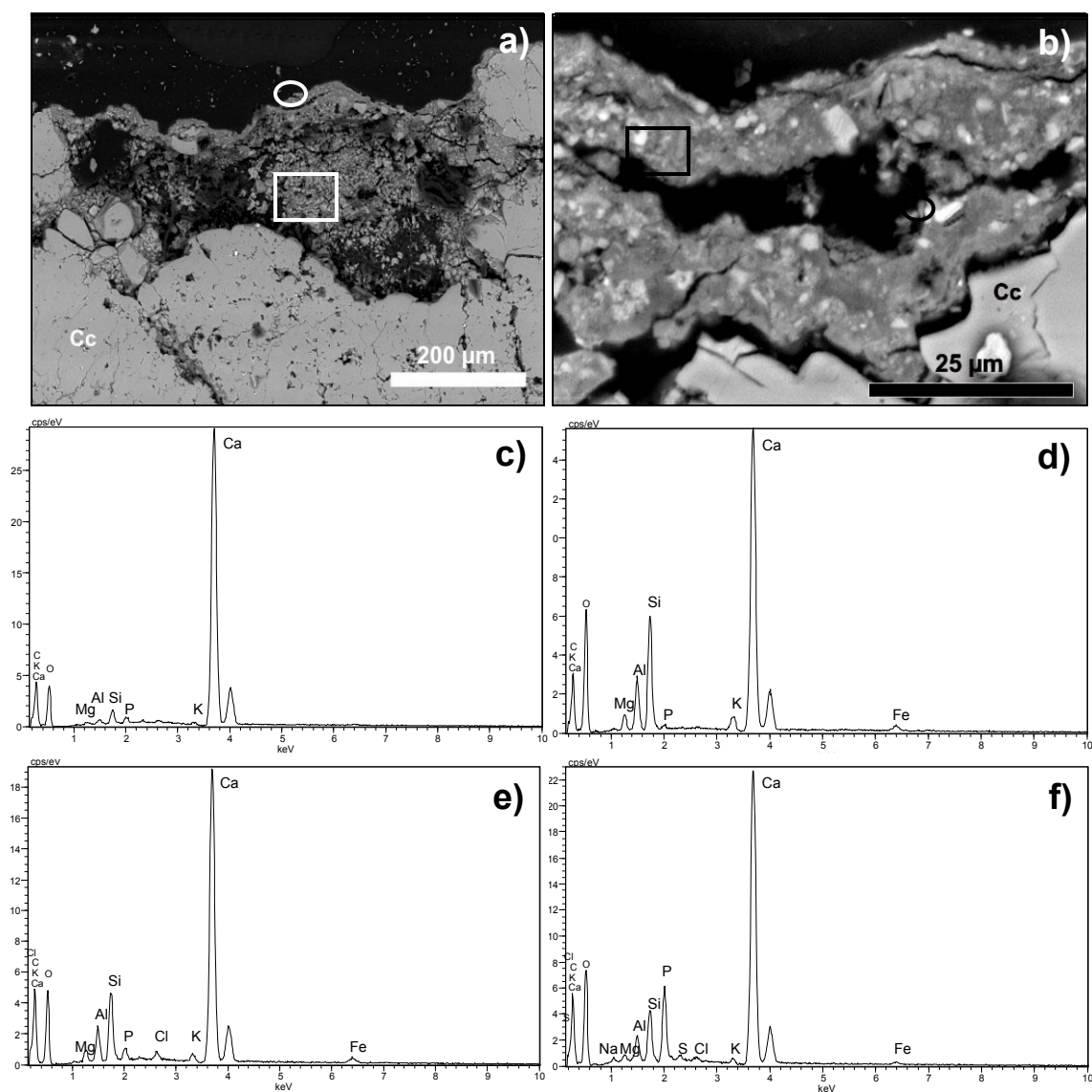


Fig. 107. a y b) Imágenes SEM-BSE de las muestras tomadas en la izquierda de la puerta, en las que se aprecia en a) el aspecto general de la pátina mientras que en b) se aprecia una imagen de más detalle. En ambos están señalados con un cuadrado las áreas de las que se realizó un espectro EDS zonal; así el cuadrado blanco se corresponde con el espectro EDS zonal d) y el cuadrado negro se corresponde con el espectro EDS zonal e); c) es el espectro EDS tomado en la superficie externa de la pátina de la imagen a) (círculo blanco) y f) es el espectro EDS tomado en la partícula rodeada por un círculo negro de la imagen b) cuya composición es rica en P. Cc: calcita.

Por último, en lo referente a microscopía electrónica, volver a destacar la semejanza de las muestras tomadas en las pilastras a ambos lados de la puerta como se puede observar en la figura 108 d, que muestra una tabla con el porcentaje en peso de los óxidos que componen de forma general estas pátinas.

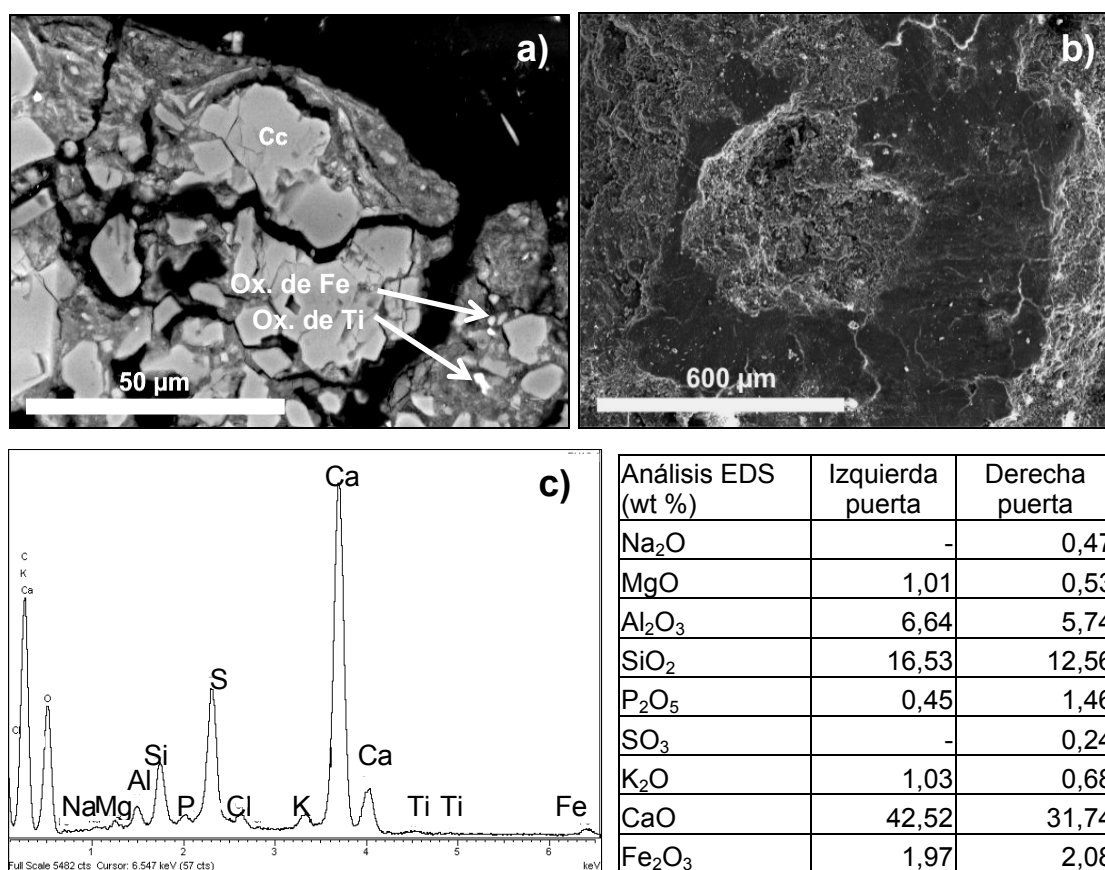


Fig. 108. a) Imágenes SEM-BSE de las muestras tomadas en la pilastra de la derecha de la puerta de entrada al claustro, en las que se aprecia la presencia de óxidos de Fe y de Ti; b) imagen de la superficie de un fragmento de la pátina en el que se aprecia el aspecto externo liso de algunas áreas; c) análisis EDS en el que se aprecia la existencia de S en las zonas lisas que muestra la imagen b); d) tabla mostrando las semejanzas composicionales de las muestras tomadas en las pilastras situadas a ambos lados de la puerta de entrada al claustro del monasterio de San Pedro Arlanaza. Cc: calcita.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 46 y 47. En la tabla 46 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del substrato (S) sin normalizar mientras que en la tabla 47 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del substrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del substrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos. Se detecta un aumento en la pátina de Si, S, Cl, K, Ti, Mn, Fe, Zn y Sr e incluso de Pb, en la pilastra situada a la izquierda de la puerta, con respecto al substrato. Uno de los elementos en los que destaca más este aumento es el Fe (tabla 46). El aumento del P es muy pequeño. En el espectro se aprecia claramente el incremento de Fe y Ti con respecto de la caliza que constituye el substrato (Fig. 109).

Tabla 46. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de Hortigüela, monasterio de San Pedro de Arlanza.

|    | Monasterio San Pedro de Arlanza. Izda. puerta<br>BU-HO-01-S | Monasterio San Pedro de Arlanza. Izda. puerta<br>BU-HO-01-P | Monasterio San Pedro de Arlanza. Dcha. puerta<br>BU-HO-03-S | Monasterio San Pedro de Arlanza. Dcha. puerta<br>BU-HO-03-P |
|----|---|---|---|---|
| Si | 268   | 715   | 268   | 679   |
| P  | 317   | 409   | 317   | 354   |
| S  | 673   | 5115  | 673   | 1193  |
| Cl | 670   | 1478  | 670   | 507   |
| K  | 0   | 4200  | 0   | 3248  |
| Ca | 540558  | 432352  | 540558  | 486162  |
| Ti | 40  | 635   | 40  | 819   |
| Mn | 0   | 382   | 0   | 195   |
| Fe | 504   | 26463   | 504   | 20616   |
| Cu | 0   | 22  | 0   | 20  |
| Zn | 0   | 190   | 0   | 412   |
| Sr | 191   | 218   | 191   | 173   |
| Pb | 0   | 244   | 0   | 0   |

Tabla 47. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Hortigüela, monasterio de San Pedro de Arlanza.

|    | Monasterio San Pedro de Arlanza<br>BU-HO-01-P | Monasterio San Pedro de Arlanza<br>BU-HO-03-P | Monasterio San Pedro de Arlanza<br>BU-HO-01-S | Monasterio San Pedro de Arlanza<br>BU-HO-03-S | Monasterio San Pedro de Arlanza<br>BU-HO-01-P-S | Monasterio San Pedro de Arlanza<br>BU-HO-03-P-S |
|----|---|---|---|---|---|---|
| Si | 1.65E-03                                      | 1.40E-03                                      | 4.96E-04                                      | 4.96E-04                                      | 1.16E-03  | 9.01E-04  |
| P  | 9.46E-04                                      | 7.28E-04                                      | 5.86E-04                                      | 5.86E-04                                      | 3.60E-04  | 1.42E-04  |
| S  | 1.18E-02                                      | 2.45E-03                                      | 1.25E-03                                      | 1.25E-03                                      | 1.06E-02  | 1.21E-03  |
| Cl | 3.42E-03                                      | 1.04E-03                                      | 1.24E-03                                      | 1.24E-03                                      | 2.18E-03  | -1.97E-04                                       |
| K  | 9.71E-03                                      | 6.68E-03                                      | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                                      | 9.71E-03  | 6.68E-03  |
| Ca | 1.00E+00                                      | 1.00E+00                                      | 1.00E+00                                      | 1.00E+00                                      | 0.00E+00  | 0.00E+00  |
| Ti | 1.47E-03                                      | 1.68E-03                                      | 7.40E-05                                      | 7.40E-05                                      | 1.39E-03  | 1.61E-03  |
| Mn | 8.84E-04                                      | 4.01E-04                                      | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                                      | 8.84E-04  | 4.01E-04  |
| Fe | 6.12E-02                                      | 4.24E-02                                      | 9.32E-04                                      | 9.32E-04                                      | 6.03E-02  | 4.15E-02  |
| Cu | 5.09E-05                                      | 4.11E-05                                      | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                                      | 5.09E-05  | 4.11E-05  |
| Zn | 4.39E-04                                      | 8.47E-04                                      | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                                      | 4.39E-04  | 8.47E-04  |
| Sr | 5.04E-04                                      | 3.56E-04                                      | 3.53E-04                                      | 3.53E-04                                      | 1.51E-04  | 2.51E-06  |
| Pb | 5.64E-04                                      | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                                      | 0.00E+00                                      | 5.64E-04  | 0.00E+00  |

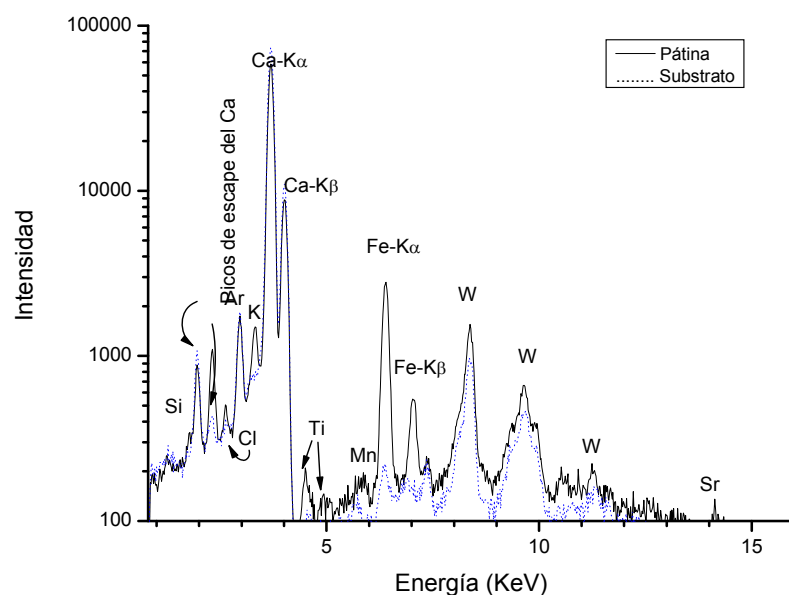


Fig. 109. Espectro EDXRF de la pátina y del substrato del monasterio de San Pedro de Arlanza, Hortigüela.

Las medidas mediante técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección del Ca en todas las muestras, además de Al, Fe y Sr en algunos de los pulsos analizados. Particularmente el nivel de Sr fue muy elevado en uno de estos pulsos pero es un caso particular debido probablemente a que se analizó un punto en el que se encontraba una pequeña partícula enriquecida en este elemento (Fig. 110). Su presencia no debe ser muy alta ya que en microscopía electrónica no se pudo confirmar la presencia de este elemento.

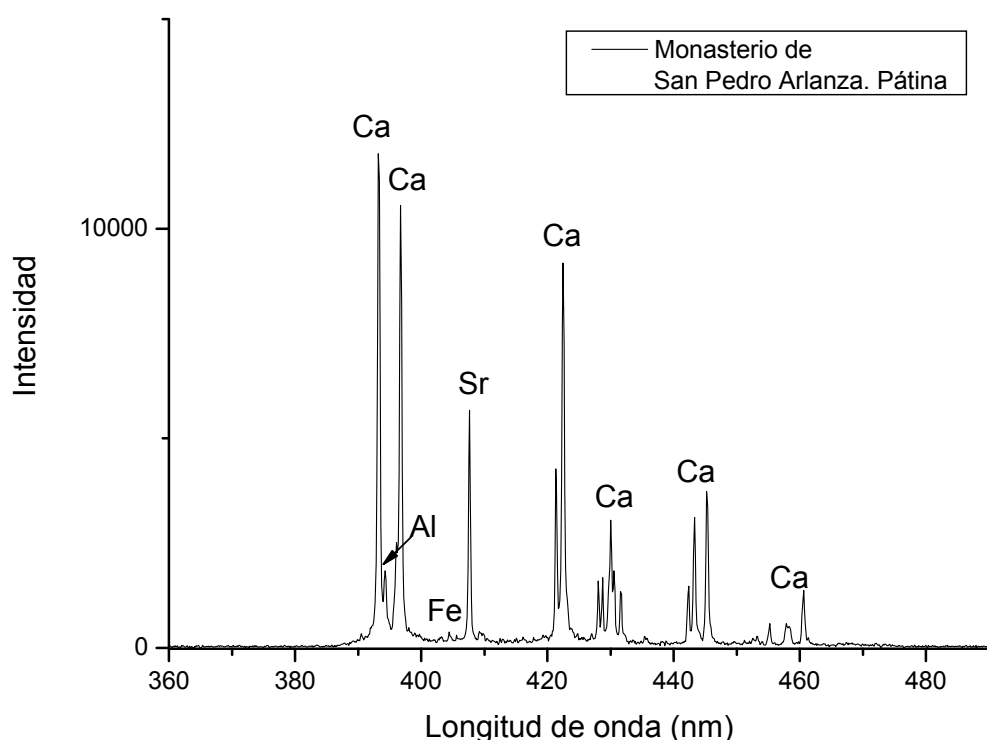


Fig. 110. Análisis LIBS de la pátina del monasterio de San Pedro de Arlanza, Hortigüela. Pulso en el que la presencia de Sr se hace más elevada. Centro 430 nm.

Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en las pátinas, si bien el P no se encontraba en proporciones muy elevadas (Fig. 111).

En las tablas 48 y 49 se muestran los resultados del análisis mediante cromatografía iónica. Como se puede apreciar en las tablas de resultados se ha recuperado una mayor concentración de sulfatos en la pátina de la pilastra a la izquierda de la puerta (BU-HO-01) que en las de la pilastra a la derecha de la puerta lo que coincide con los resultados obtenidos mediante EDXRF. En cuanto a la cantidad de fosfatos obtenida es muy pequeña y prácticamente igual, mientras que las cantidades de oxalatos son también

similares entre sí pero se encuentran en mayor proporción que los fosfatos. En cuanto a los cationes sus contenidos son parecidos con la excepción del contenido de Mg que es superior en las muestras de la pilastra a la izquierda de la puerta. La explicación más plausible es que este Mg esté asociado con el exceso de sulfatos detectado en esta misma muestra.

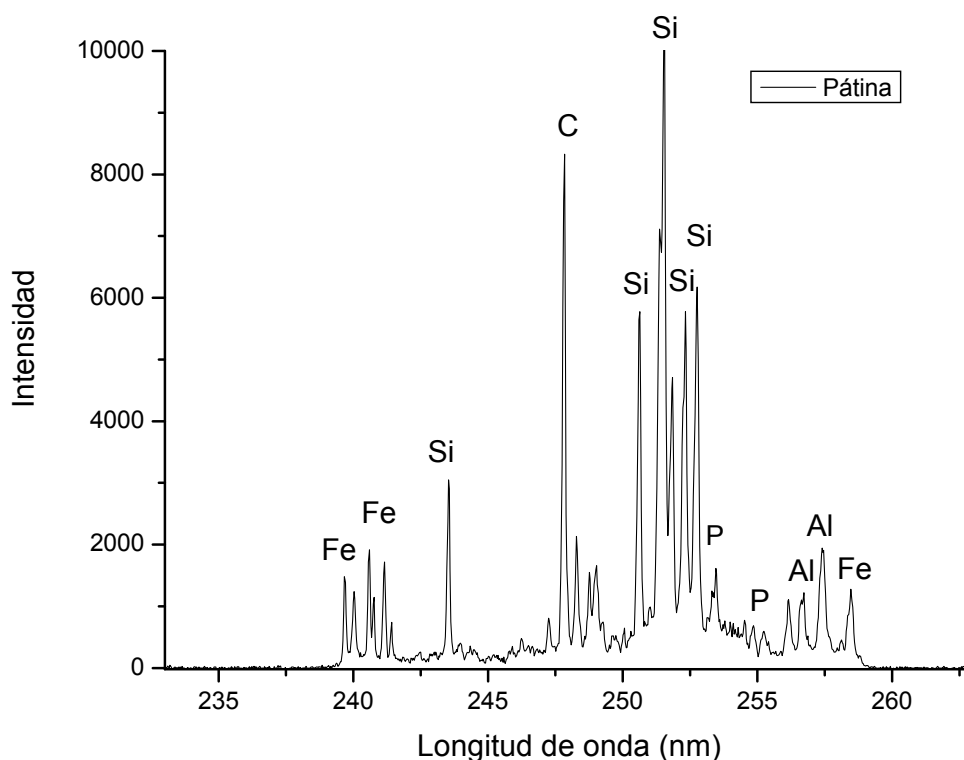


Fig. 111. Análisis LIBS de la pátina del monasterio de San Pedro de Arlanza, Hortigüela. Centro 250 nm.

Tabla 48. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras del monasterio de San Pedro de Arlanza (Hortigüela).

| Muestra (1 g/l)                           | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Monasterio San Pedro de Arlanza. BU-HO-01 | -                | 16789,7         | -               | 19,7            | 9,7             | 81,0            | 40,5            |
| Monasterio San Pedro de Arlanza. BU-HO-03 | -                | 15654,4         | -               | 16,1            | 7,8             | 59,7            | 38,6            |

Tabla 49. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras del monasterio de San Pedro de Arlanza (Hortigüela).

| Muestra (1 g/l)                          | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|--|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Monasterio San Pedro de Arlanza BU-HO-01 | -            | 1,6            | 29,2          | 0,7             |
| Monasterio San Pedro de Arlanza BU-HO-03 | -            | 2,0            | 31,3          | 0,3             |

#### 4.2.6 Pátinas de Santo Domingo de Silos (Burgos)

##### 4.2.6.a Localización e historia. Contexto

La villa de Santo Domingo de Silos (coordenadas UTM: 30T 465246, 4645637), (Fig. 112 a) se encuentra en la provincia de Burgos, al este de Lerma, en el valle de Tabladillo, a 53 km de Burgos y 203 km de Madrid. Lo cruza la carretera comarcal BU-910. Su monumento referente y alrededor del cuál se estableció el desarrollo de la villa es el monasterio de Santo Domingo de Silos (Fig. 112 b). Éste fue declarado monumento histórico-artístico el 3 de Junio de 1931 (**Gaceta de Madrid de 4 de Junio de 1931**) mientras que la villa de Santo Domingo de Silos fue declarada conjunto histórico artístico el 7 de Diciembre de 1983 (**BOE 08/03/1984**).

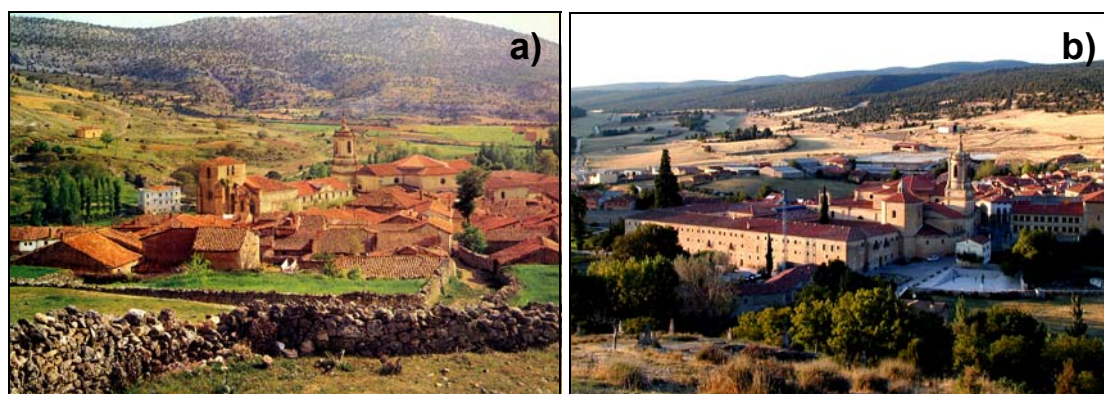


Fig. 112. a) Vista de la Villa de Santo Domingo de Silos (**Palacios et al 1973**); b) vista actual del Monasterio de Santo Domingo de Silos.

**Palacios et al. (1973)** realizaron un intenso compendio sobre la historia del monasterio de Silos, del que se extraen aquí los datos más significativos desde el punto de vista de la historia constructiva. Se tienen noticias de la existencia del monasterio de Silos desde el siglo VII. En el siglo X, después de que los primeros Condes castellanos reconquistaron los territorios conquistados por los árabes a finales del s. VIII, se volvieron a instalar los monjes en el Monasterio. En el año 954 el Conde Fernán González concede autonomía total al Monasterio. Pero a finales del siglo X las razias de Almanzor dejaron al Monasterio en estado de ruina. Fue gracias al abad Santo Domingo (1040-1073) que el Monasterio resurgió. La restauración del Monasterio duró 33 años y es probable que Santo Domingo de Silos dejara ya proyectado el claustro Románico. La buena situación financiera permitió llevar a cabo grandes construcciones en los edificios

claustrales durante los siglos XII y XIII; sin embargo, en 1384, los edificios claustrales sufrieron un incendio que hizo que durante décadas se centrara el esfuerzo del monasterio en su restauración. Durante el siglo XVI se llevó a cabo la construcción de la muralla que rodea el jardín del monasterio. La actual sacristía se construyó entre los años 1595 y 1598, aunque su bóveda fue reconstruida en el siglo XVIII. En el siglo XVII comenzó la ampliación de la zona de viviendas. En el siglo XVIII se llevaron a cabo grandes obras entre las que destacan la construcción de la escalera central o de los leones, se doblaron los edificios monacales en torno a un segundo claustro, originando las cuatro alas que rodean el claustro neoclásico llamado patio de San José. Entre 1722 y 1733 se construyó la capilla de Santo Domingo sobre la antigua sala capitular y, lo más destacable, se derruyó la antigua iglesia románica para construir una nueva de estilo neoclásico, que se levantó entre los años 1751 y 1792 basándose en planos del arquitecto Ventura Rodríguez. El 17 de noviembre de 1835, para cumplir el decreto de exclaustración de Mendizábal, la comunidad de Silos se dispersó, tras lo que el Monasterio permaneció abandonado durante 45 años. Volvió a ser habitado en 1880, tras instalarse allí una colonia de monjes procedentes de la abadía de *Ligugé* (Francia) que iniciaron su recuperación. En el pasado siglo se han acometido distintas reformas tratando de no modificar el carácter de la época en que se construyeron. En 1934 se desenfoscó el brazo sur del crucero de la antigua iglesia, y en 1958 se retiró el muro o antepecho que se había colocado en el claustro. Entre 1963 y 1967 se renovó el aspecto de la iglesia neoclásica haciendo desaparecer el enlucido de cal y arena o yeso que la recubría íntegramente, descubriendo así la piedra de sillería original.

Como antes se mencionaba la iglesia neoclásica fue proyectada por el arquitecto Ventura Rodríguez, pero fue ejecutada por su discípulo Antonio Machuca. **Palacios et al. (1973)** indican que toda la sillería es de piedra caliza de las canteras de Silos, aunque como se expondrá más adelante, el tipo de piedra determinado en las muestras estudiadas no es caliza sino dolomía. Según **(Serrano, Abad de Silos 19??)** las canteras se encuentran a 0,5 Km del monasterio.

Las pátinas se encuentran tanto en el claustro como en el exterior del edificio. Existen referencias sobre estudios de las pátinas presentes en el claustro, no así de las de los muros exteriores. A continuación se resumen los estudios llevados a cabo por **Navarro Gascón et al. (1996)** de las pátinas del claustro. Estos autores señalan que no se ha



encontrado documentación alguna acerca del origen de las pátinas en el claustro. Sin embargo sí que hacen referencia a una cita que menciona el uso de aceite de linaza y bermellón en el claustro, sin especificar para qué o dónde fue usado por lo que pudo emplearse para las pátinas o para alguna policromía. Asimismo mencionan las distintas restauraciones que ha experimentado el claustro, así como el incendio que sufrió en 1970. Las investigaciones que llevaron a cabo en el claustro se centraron tanto en el estudio de los escasos restos de policromía existentes en algunos bajorrelieves y capiteles, como de las pátinas encontradas en capiteles y fustes (Fig. 113).

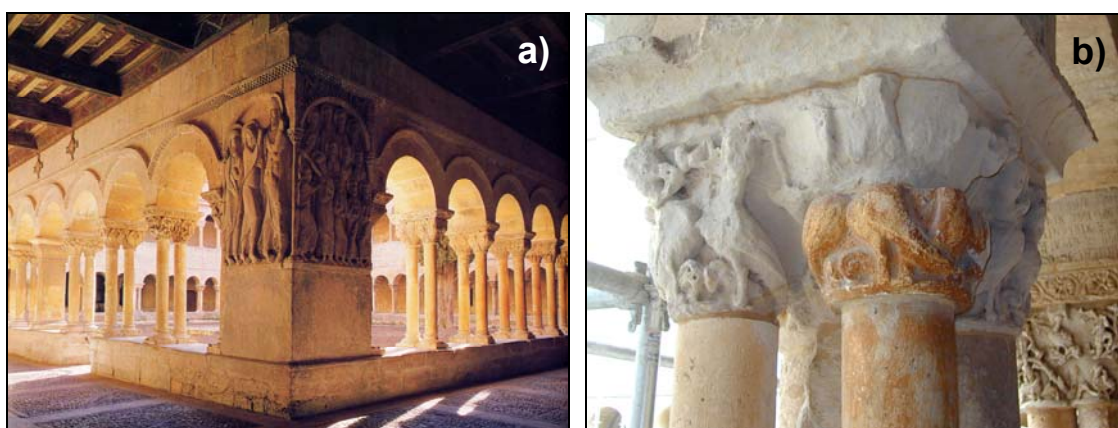


Fig. 113. a) Vista del interior del claustro (**Navascués Palacio, 1987**); b) detalle de la coloración debida al patinado de capiteles y fustes.

Mediante espectroscopía infrarroja detectan la presencia de oxalatos, calcita, filosilicatos y yeso (el yeso se encuentra siempre en el exterior de la pátina y de forma puntual, según observaciones mediante SEM-EDS, por lo que no lo consideran parte de la pátina sino producto de otras actuaciones), y cuarzo en pequeñas proporciones además de dolomita, procedente esta última del sustrato pétreo. Definen este último como una roca dolomítica de grano fino-medio en la que se encuentran asociados a los cristales de dolomita, dolomita férrica o términos ankeríticos, calcita, terrígenos (cuarzo, micas, caolinita) y óxidos de Fe. **Mingarro Martín y López de Azcona (1982)** ofrecen un estudio más pormenorizado del sustrato pétreo del claustro y su procedencia. Pero retomando el trabajo de **Navarro Gascón et al. (1996)**, estos autores afirman que debajo de algunas de las policromías detectan la presencia de oxalatos de calcio y de fosfatos de calcio. Los oxalatos de calcio los relacionan con la existencia de una pátina y la presencia de fosfatos de calcio con una capa base para la policromía. Hay que



destacar la comparación que hacen entre el espectro infrarrojo del fosfato encontrado y el de los patrones de negro de huesos y de marfil, resultando muy similares. Estos espectros revelan que el fosfato se encuentra en forma de apatito. **Navarro Gascón et al. (1996)** describen las pátinas del siguiente modo:

*“Texturalmente, estas pátinas se presentan como capas compactas, continuas y solidarias con el substrato dolomítico sobre el que se apoyan, presentando, en general, un límite neto y bien definido sobre el mismo. Su superficie suele presentar morfologías onduladas o lobuladas. Los espesores medios medidos oscilan entre 7 y 25  $\mu\text{m}$  en la mayor parte de los casos ó 40-60  $\mu\text{m}$  en menos ocasiones. No se han encontrado espesores intermedios entre ambos tipos.*

*Su color varía ligeramente de unos puntos a otros, siempre entre términos ocre, amarillentos o anaranjados. Las observaciones mediante microscopía óptica de luz reflejada ponen de manifiesto que las pátinas más delgadas tienen un color pardo claro traslúcido, careciendo de textura granular visible a esta escala, mientras que las pátinas más gruesas presentan una fuerte coloración ocre y textura granular”.*

Con respecto a la presencia de oxalatos indican la presencia de weddellita en todas las muestras al contrario de lo que sucede con la whewellita; esto lo explican suponiendo que las muestras se encontraban hidratadas ya que se efectuó su recogida en invierno bajo condiciones de humedad. La coloración la atribuyen a la presencia de tierras que aportarían los elementos Si, O, Al, K y Fe, detectados mediante espectros EDS, ya que los oxalatos de calcio son incoloros. Detectan aminoácidos en las pátinas pero los resultados no son suficientes para determinar el origen de las mismas.

En sus conclusiones destacan la existencia de fosfatos cálcicos que no pueden correlacionar con otras referencias y explican que este fosfato no es igual al que se encuentra al examinar las características ópticas del negro de huesos o negro marfil. El bermellón y el aceite de linaza lo relacionan con policromías pero no con las pátinas. Apuntan a un origen artificial que debió ser posterior al año 1384 teniendo en cuenta la película formada por el incendio sucedido en esta fecha y que se encuentra entre la superficie de la piedra y la pátina de alguno de los capiteles.

#### 4.2.6.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

Como se ha descrito anteriormente, existen pátinas tanto en el claustro como en el exterior del edificio. Debido a que las pátinas del claustro ya habían sido estudiadas como se ha visto en la sección anterior, el estudio de las pátinas de este edificio se limitó al de las pátinas de la zona exterior. Se tomaron muestras del ábside de la iglesia neoclásica (Fig. 114). En la tabla 50 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato. El color de las pátinas está caracterizado por un índice de amarillo alto (44 unidades); hay un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto al substrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. Con respecto a la luminosidad se produce una disminución en la pátina con respecto a su substrato, existiendo además una disminución del índice de blanco. Estas diferencias entre pátina y substrato se pueden observar más claramente en las figuras 115-117.

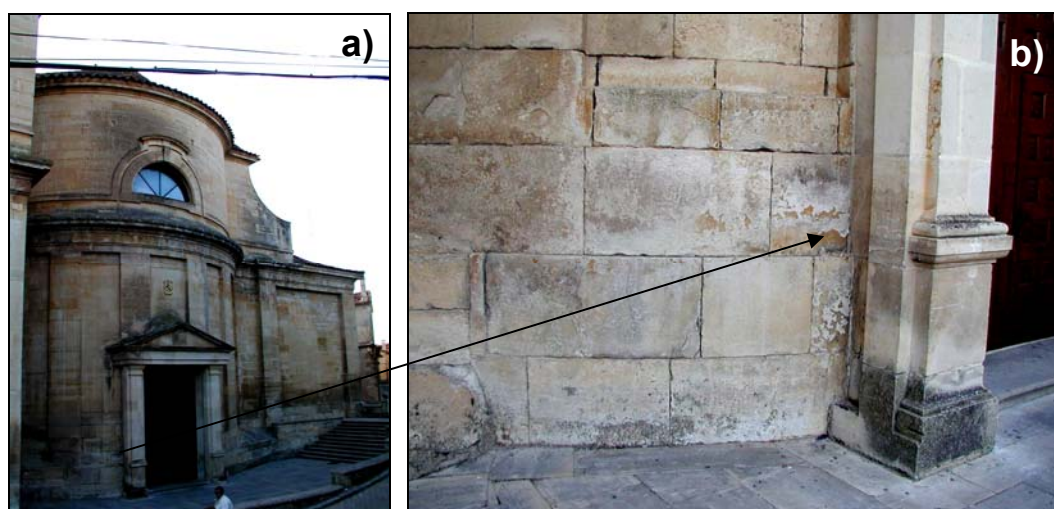


Fig. 114. a) Vista del ábside de la iglesia neoclásica del monasterio de Santo Domingo de Silos, Burgos; b) detalle de donde fueron tomadas las muestras de pátina.

Tabla 50. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en la iglesia neoclásica del monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos).

| Muestras   | $L^*$            | $a^*$           | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|--|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Monasterio de Santo Domingo de Silos. Pátina (E) | $55,82 \pm 2,65$ | $7,80 \pm 0,42$ | $21,23 \pm 0,79$ | $22,62 \pm 0,89$ | $44,06 \pm 1,68$ | $-18,62 \pm 1,63$ |
| Monasterio de Santo Domingo de Silos. Substrato  | $67,54 \pm 0,01$ | $2,92 \pm 0,01$ | $15,04 \pm 0,02$ | $15,32 \pm 0,02$ | $28,62 \pm 0,03$ | $-5,51 \pm 0,05$  |

Notas: Tonos rojos (+ $a^*$ ), tonos verdes (- $a^*$ ), tonos amarillos (+ $b^*$ ) y tonos azules (- $b^*$ ). Entre paréntesis se encuentran la orientación de la fachada.

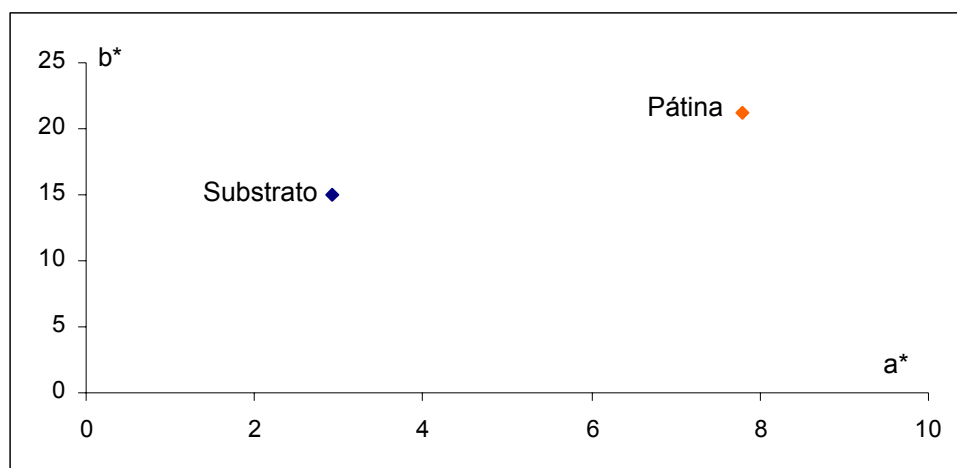


Fig. 115. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de la muestra de la iglesia neoclásica del monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos).

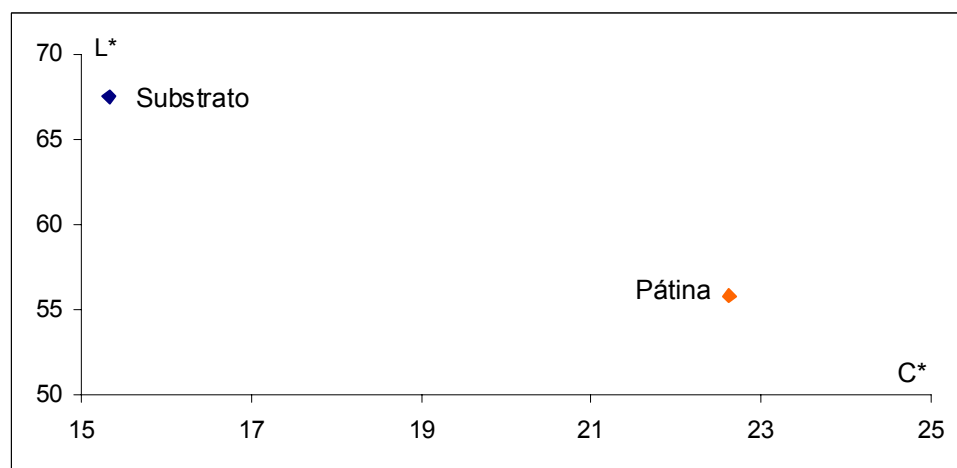


Fig. 116. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) de las medidas de la muestra de la iglesia neoclásica del monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos).

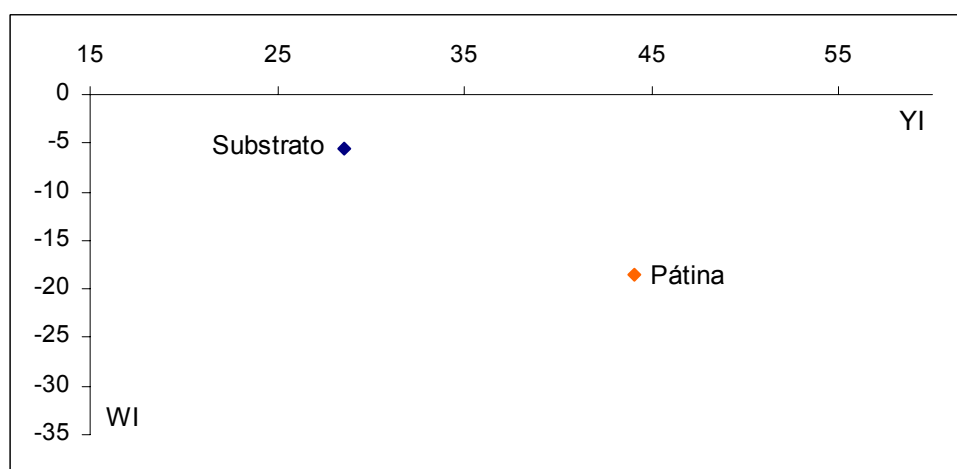


Fig. 117. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las medidas de la muestra de la iglesia neoclásica del monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos).

El análisis mineralógico revela que el sustrato de la pátina de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos está compuesto por dolomita, ankerita ( $\text{CaMg}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}(\text{CO}_3)_2$ ) y calcita, mientras que en la pátina se ha encontrado dolomita, ankerita, calcita y weddellita además de cierta cantidad de yeso.

Mediante el análisis por microscopía óptica se determina que el sustrato pétreo es trata de una ooesparita (**Folk, 1959**) dolomitizada con oolitos (Fig. 118 a), que muestra recristalización degradante y en el que se está iniciando el proceso de dedolomitización (Fig. 118 b). Por otra parte la pátina presenta un aspecto continuo con un espesor homogéneo ( $\approx 25 \mu\text{m}$ ) que se adapta a la topografía del sustrato (Fig. 118 c), por lo que a pesar de tener un aspecto liso se observa un acabado ondulado. Está constituida por una única capa y no se aprecian diferencias sustanciales entre la textura de la pátina y la del sustrato al observarse con microscopio de fluorescencia (Fig. 118 d).

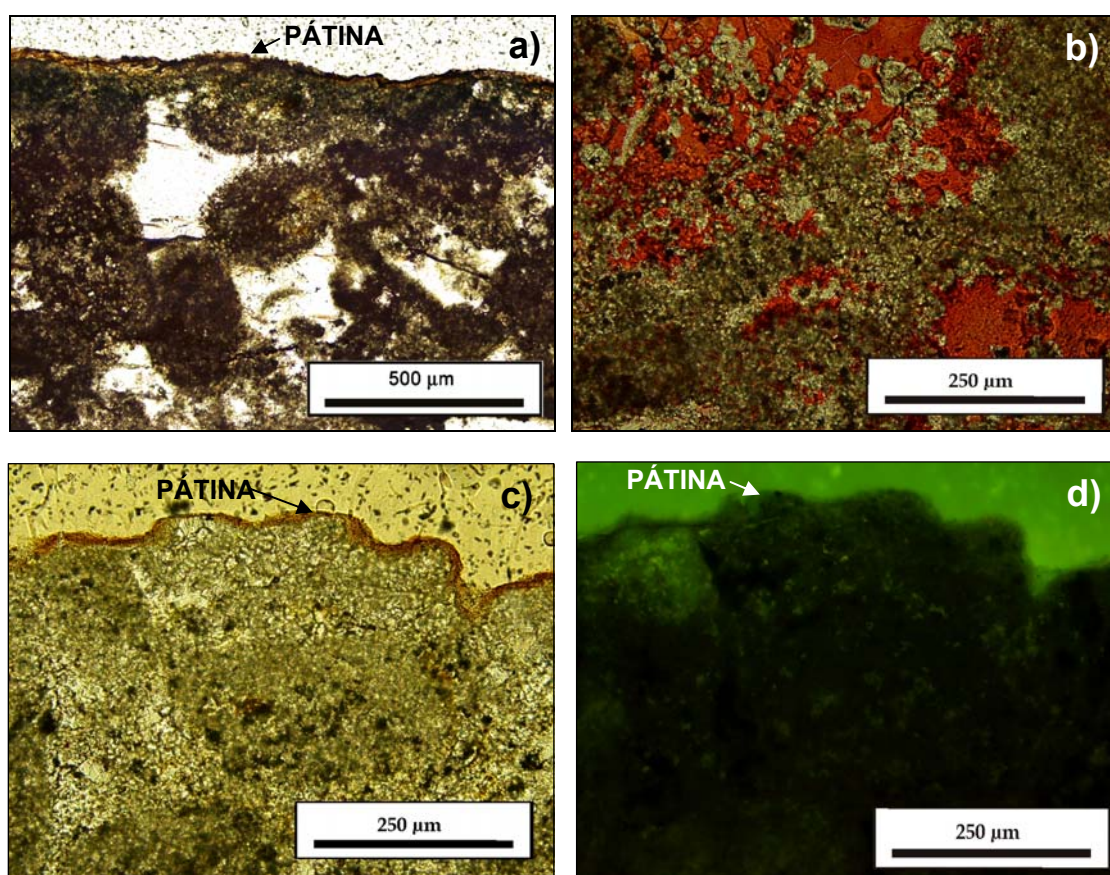


Fig. 118. a) Imagen del sustrato en la que se aprecian los oolitos micritizados, b) imagen del sustrato en el que se aprecian los cristales de dolomita (sin teñir) y los cristales de calcita (teñidos con rojo de alizarina); c) imagen con nicoles paralelos en los que se aprecia tanto el espesor homogéneo como la continuidad de la pátina; d) imagen tomada con el microscopio de fluorescencia en la que no se aprecian diferencias entre pátina y sustrato.

Al analizar la pátina mediante microscopía electrónica se observa como ésta es rica en Ca, Si, Al, Mg y Fe, mientras que es muy pobre en P. De hecho el P es casi inexistente. En la figura 119 a, se observa una imagen en lámina delgada donde se han realizado análisis EDS en el exterior (1), en la zona intermedia (2) y en el interior de la pátina (3). Como se puede apreciar en la tabla que acompaña a esta imagen la variación composicional es mínima entre las distintas zonas de la capa, aunque existe un aumento del Si, Al y Fe hacia el exterior mientras que las zonas más ricas en Ca se encuentran en el interior.

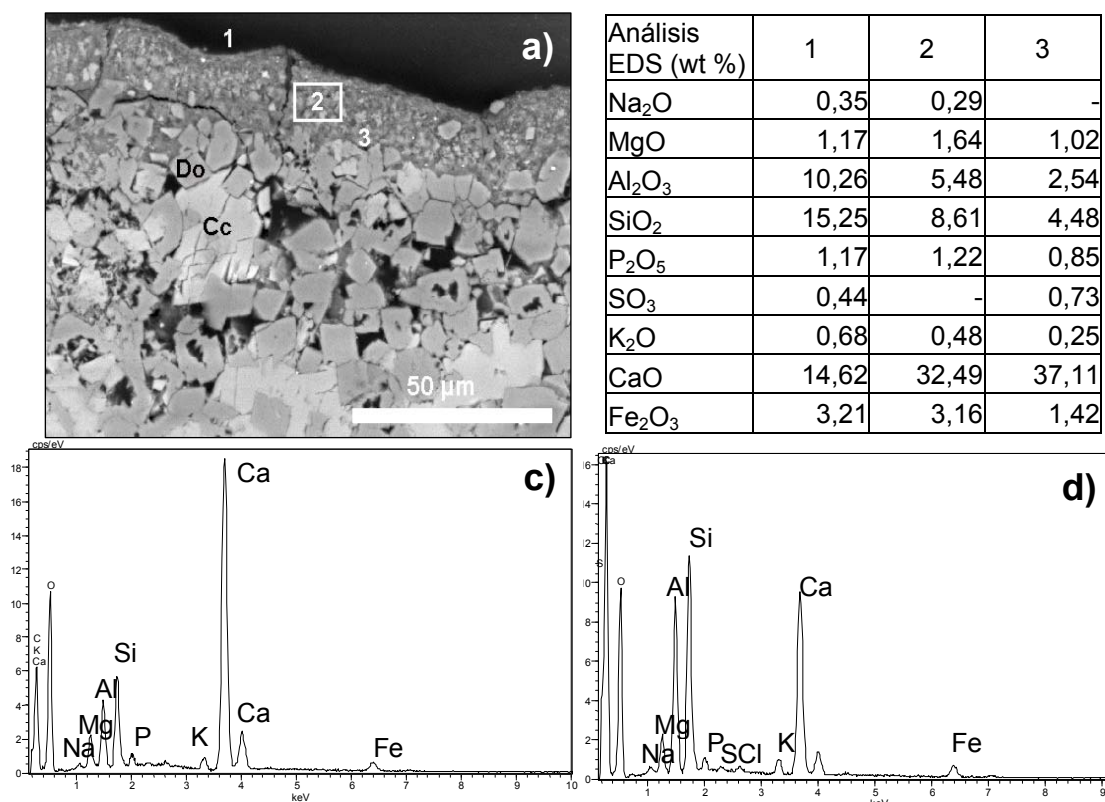


Fig. 119. a) Imagen SEM-BSE en la que se observa la pátina y las zonas donde se realizaron los análisis; a su derecha se encuentra la tabla que muestra los resultados de éstos b) y c) espectros EDS de la zona 2 (b) y de la capa externa (c). Cc: calcita, Do: dolomita.

También se ha detectado la presencia de yeso tanto en el exterior como en el interior de la pátina. Al observar fragmentos de la pátina con SEM se corrobora que su aspecto externo es liso (Fig.120 a) y su espesor muy homogéneo ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ) (Fig. 120 b). En algunos puntos de la superficie de la pátina se detectan Cu y Zn (Fig. 120 c). Al analizar la pátina con mayor detalle se pueden observar distintos minerales inmersos en una matriz rica en Ca, Si, Al y Mg. Así, en la figura 120 d se distingue una partícula formada por óxidos de Sr y Ba, un feldespatos e incluso halita (NaCl).



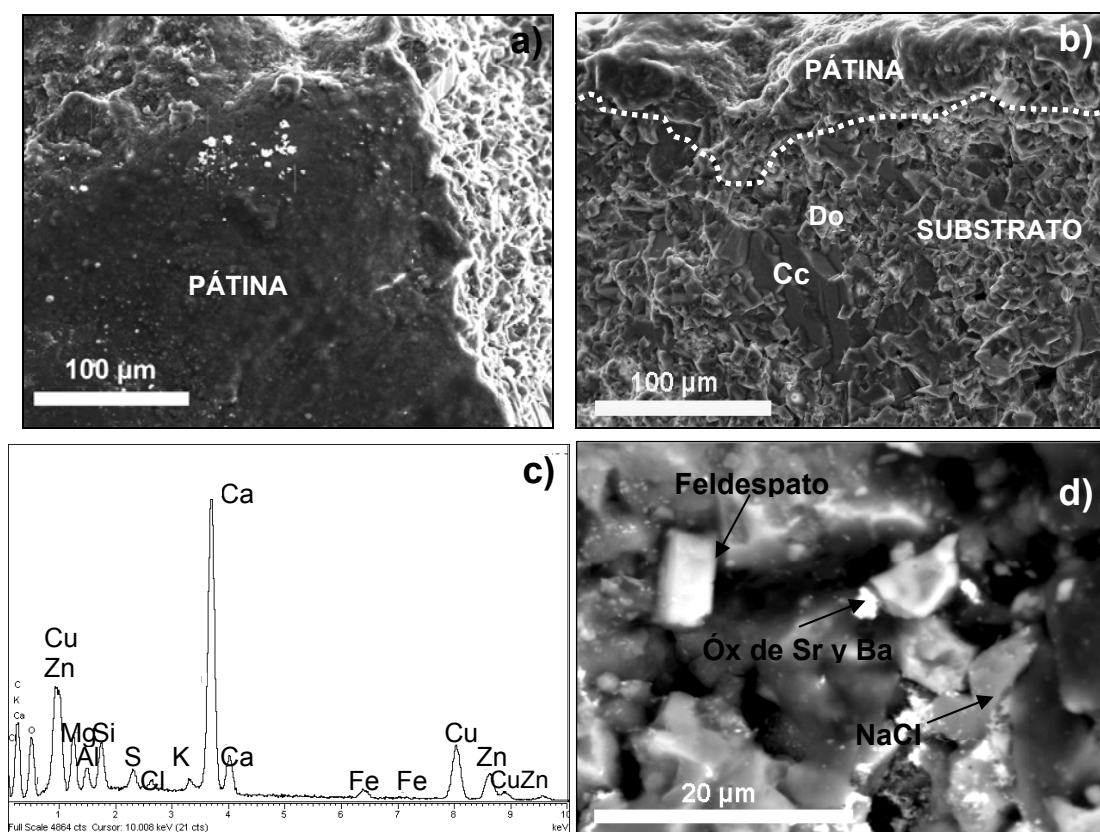


Fig. 120. a) Imagen SEM-SE de un fragmento de la pátina en la que se observa el aspecto liso de su superficie b) imagen de una sección perpendicular a la pátina y el substrato donde se observa su espesor homogéneo y c) espectros EDS de la zona externa donde se han detectado, entre otros, trazas de Cu y Zn, d) imagen de detalle en modo BSE en la que se observan algunos de los distintos elementos composicionales que se pueden encontrar en la pátina. Cc: calcita, Do: dolomita.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 51 y 52. En la tabla 51 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del substrato (S) sin normalizar, mientras que en la tabla 52 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del substrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del substrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos. El fragmento de pátina examinado mediante esta técnica mostraba una diferencia de color, con una zona de tonalidad más clara y otra más oscura. Aunque estos valores no han sido reflejados en la tabla de color por no ser posible su medida por separado (el tamaño del orificio de medida del espectrofotómetro abarcaba las dos áreas), sí se ha procedido a tomar medidas mediante EDXRF con el objeto de observar si había diferencias composicionales entre ellas. Así, se observa que ambas zonas presentan un enriquecimiento no excesivo en Si, P, Cl, Mn y Sr, mientras que existe un

claro enriquecimiento en K, Fe y Ti. Si se comparan entre sí los valores normalizados con respecto al Ca de las dos zonas de distinto tono, se observa que la zona oscura está más enriquecida en K, Ti y Fe, mientras que presenta cantidades menores de P. Sin embargo, estas diferencias son mínimas cómo se puede apreciar al observar como el espectro de cada una de estas zonas es prácticamente igual al otro, aunque diferente al espectro del sustrato (Fig. 121).

Tabla 51. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras del Monasterio de Santo Domingo de Silos.

|    | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01-S | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01P clara | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01P oscura |
|----|--|---|--|
| Si | 406  | 719   | 499  |
| P  | 90   | 147   | 94   |
| S  | 750  | 692   | 1194   |
| Cl | 355  | 644   | 522  |
| K  | 0  | 3384  | 3289   |
| Ca | 490065   | 412412  | 348122   |
| Ti | 315  | 1202  | 1232   |
| Mn | 344  | 636   | 521  |
| Fe | 8033   | 37176   | 41464  |
| Cu | 593  | 0   | 125  |
| Zn | 332  | 364   | 271  |
| Sr | 443  | 616   | 588  |
| Pb | 0  | 0   | 0  |

Tabla 52. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca Muestras del Monasterio de Santo Domingo de Silos.

|    | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01P clara | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01P oscura | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01-S | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01-S | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01 P clara-S | Monasterio de Santo Domingo de Silos<br>BU-SI-01 P oscura-S |
|----|---|--|--|--|--|---|
| Si | 1.74E-03  | 1.43E-03   | 8.28E-04   | 8.28E-04   | 9.15E-04   | 6.05E-04  |
| P  | 3.56E-04  | 2.70E-04   | 1.84E-04   | 1.84E-04   | 1.73E-04   | 8.64E-05  |
| S  | 1.68E-03  | 3.43E-03   | 1.53E-03   | 1.53E-03   | 1.48E-04   | 1.90E-03  |
| Cl | 1.56E-03  | 1.50E-03   | 7.24E-04   | 7.24E-04   | 8.37E-04   | 7.75E-04  |
| K  | 8.21E-03  | 9.45E-03   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 8.21E-03   | 9.45E-03  |
| Ca | 1.00E+00  | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00  |
| Ti | 2.91E-03  | 3.54E-03   | 6.43E-04   | 6.43E-04   | 2.27E-03   | 2.90E-03  |
| Mn | 1.54E-03  | 1.50E-03   | 7.02E-04   | 7.02E-04   | 8.40E-04   | 7.95E-04  |
| Fe | 9.01E-02  | 1.19E-01   | 1.64E-02   | 1.64E-02   | 7.38E-02   | 1.03E-01  |
| Cu | 0.00E+00  | 3.59E-04   | 1.21E-03   | 1.21E-03   | -1.21E-03  | -8.51E-04   |
| Zn | 8.83E-04  | 7.78E-04   | 6.77E-04   | 6.77E-04   | 2.05E-04   | 1.01E-04  |
| Sr | 1.49E-03  | 1.69E-03   | 9.04E-04   | 9.04E-04   | 5.90E-04   | 7.85E-04  |
| Pb | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00  |

Las medidas realizadas mediante la técnica LIBS con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca y Al en todos los puntos, y de Fe y Sr en la mayor parte de ellos (Fig. 122). Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe, pero no se llegó a detectar la presencia de P (Fig. 123). En las tablas 53 y 54 se muestran los resultados del análisis mediante cromatografía iónica. En ellas se aprecia cómo la existencia de fosfatos es muy baja, mientras que hay una elevada proporción de oxalatos seguida de sulfatos también en elevada cantidad.

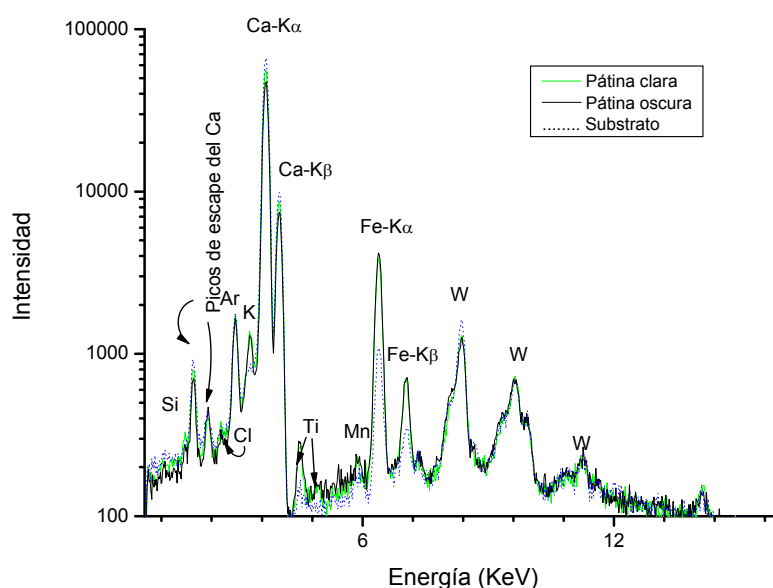


Fig. 121. Espectro EDXRF de la pátina (zona clara y oscura) y del sustrato de la fachada de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos.

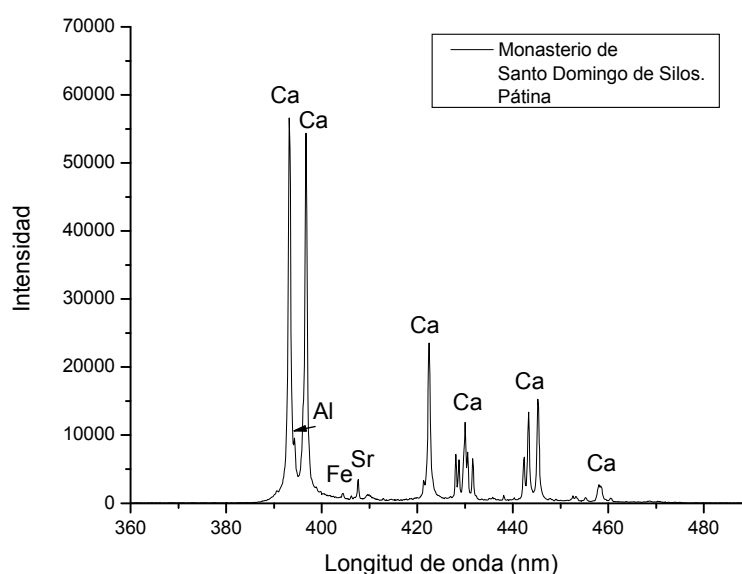


Fig. 122. Análisis LIBS de la pátina de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos. Centro 430 nm.



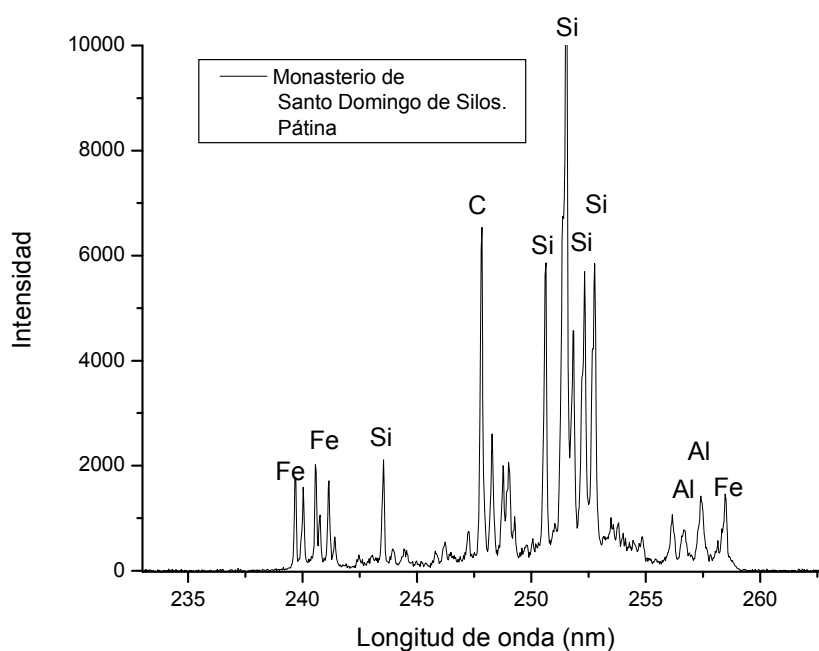


Fig. 123. Análisis LIBS de la pátina de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos. Centro 250 nm.

En cuanto a los cationes es preciso señalar que a pesar de que el substrato este constituido por dolomía, la contaminación de este al tomar la muestra ha debido ser mínima ya que la cantidad de magnesio es muy bajo siendo incluso más lata la cantidad detectada de K. Una vez más la mayor proporción de cationes se corresponde con el Ca.

Tabla 53. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos.

| Muestra (1 g/l)   | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos BU-SI-01 | -                | 15830,3         | -               | 18,7            | 9,2             | 74,0            | 111,2           |

Tabla 54. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestras de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos.

| Muestra (1 g/l)   | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|---|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos BU-SI-01 | 1,9          | 8,0            | 20,0          | 1,2             |

#### 4.2.7 Pátinas de La Vid (Burgos)

##### 4.2.7.a Localización e historia. Contexto

El monasterio de Santa María de La Vid (coordenadas UTM: 30T 459368, 4608673), (Fig. 124) se encuentra en la provincia de Burgos, en la carretera N-122, a 17 Km al oeste de Aranda de Duero. Perteneció a la antigua diócesis de Osma y en la actualidad a la de Burgos.

El monasterio de Santa María de La Vid fue declarado Bien de Interés Cultural con la categoría de monumento el 13 de Junio de 1991 (**BOCyL 20/06/1991**).

Se trata de un monasterio de la Orden Premonstratense (**López de Guereño Sanz, 1997**) del que no se sabe exactamente su año de fundación, aunque se considera que fué en 1156, cuando el rey Alfonso VII donó al Abad Domingo el territorio de La Vid. De todos los edificios que conforman el monasterio el más destacable es la iglesia, que fue totalmente reformada en la época moderna. La capilla mayor de La Vid se comenzó en el año 1522 y se concluyó en el año 1572 sobre la base de la antigua iglesia medieval. Las naves se construyeron en 1734 y el conjunto de toda la iglesia fue consagrado por Esteban de Noriega el 18 de Mayo de 1738. La fachada de la iglesia es de estilo churrigueresco y tiene 33 m de altura. Está formada por dos grandes cuerpos que se rematan con la espadaña (Fig. 124 c). El claustro (Fig. 124 d) se encuentra al norte de la iglesia y está constituido por dos pisos de los cuales el bajo sufrió una reforma en el siglo XVIII y el alto se reconstruyó totalmente en estilo barroco clasicista burgalés (**López de Guereño Sanz, 1997**). La panda del capítulo (este del claustro) es la única que conserva restos medievales.

La fábrica medieval se realizó en dos etapas constructivas (**López de Guereño Sanz, 1997**), la primera en la que se edificó el monasterio del siglo XII y la segunda en que este monasterio fue remodelado y ampliado, entre 1288 y 1318, recibiendo parte de la financiación para las obras del rey Sancho IV. Los restos de las construcciones de la época medieval son escasos. Durante la época renacentista, el proceso constructivo está más ampliamente documentado. Sebastián de Oria comenzó la construcción de la capilla Mayor 1522. Tras su muerte, no se sabe con seguridad si la prosiguió Pedro de Resines o Juan de Resines (**López de Guereño Sanz, 1997**). Lo que sí es seguro es que

en el año 1556 el maestro de la obra era Pedro de Resines, y Pedro de la Montaña su aparejador (**Libro de cuentas de gasto de la obra, 1552-¿?)** . Durante el periodo comprendido entre 1555 y 1559 se encuentran reseñadas, en el citado libro de cuentas de gastos de la obra, un mínimo de siete canteras de procedencia de la piedra, como son las canteras de “Val de Lomillos”, “Los Canales”, “Azueros”, “Navales”, “Tamarón o Tamazón”, “Valdoso”, o “Valdeherreros”. De esta última se menciona que el tipo de piedra extraído fue la arenisca. Existe también referencia a las canteras de la Vid de las que habría que dilucidar si se refiere a una cantera en concreto o en sentido amplio al conjunto de las anteriores y, otra cantera a la que se hace referencia con nombres parecidos entre sí sería la de “Ciruelos”, “Ciricelos” “A Icuelos” o “Azuelos”. Es posible que todas estas transcripciones se refieran a la cantera de “Azueros” aunque no se puede desestimar la idea de que se trate de otra cantera.

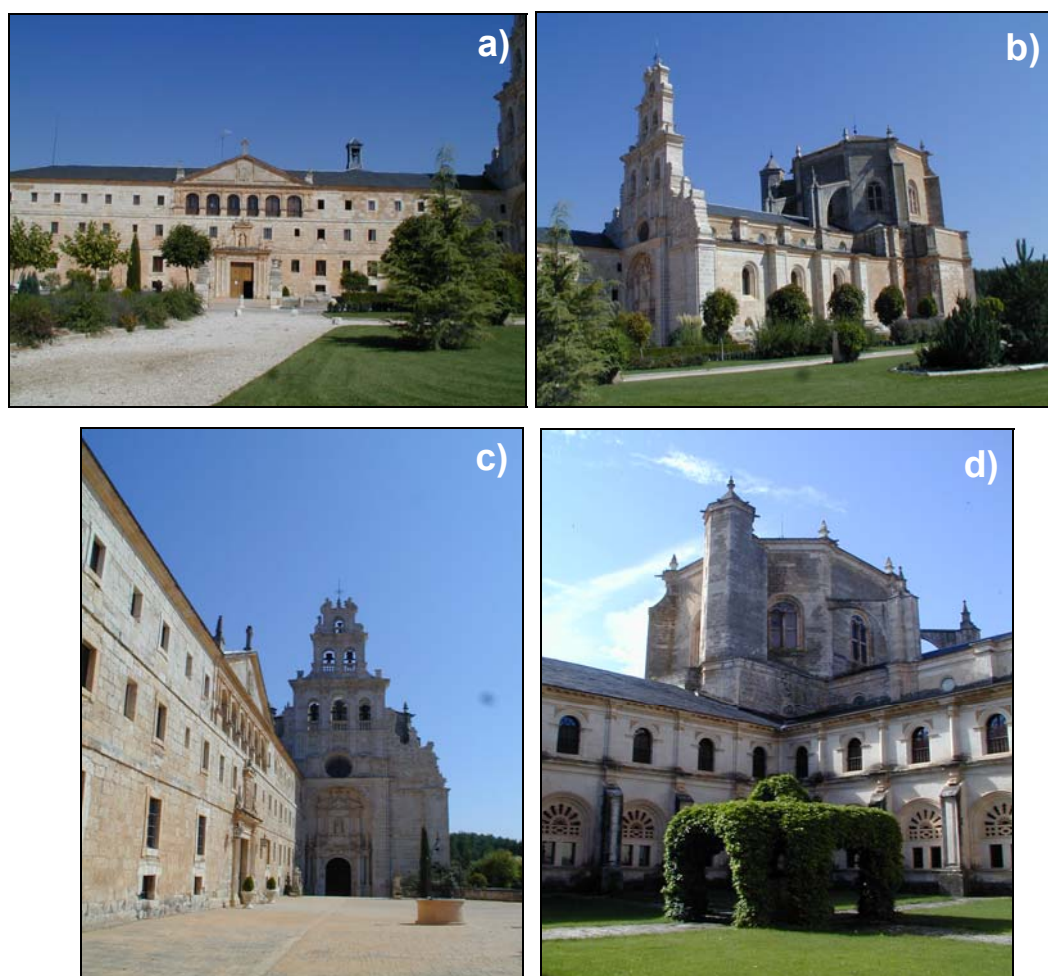


Fig. 124. a) Vista frontal de la entrada al *cuarto nuevo*; b) vista lateral de la iglesia, c) vista lateral de la entrada al *claustro nuevo* y frontal de la entrada a la iglesia en la que se aprecia su española; d) vista del interior del claustro.

Las únicas obras llevadas a cabo en el siglo XVII en la iglesia son una caja de cantería para el coro y la sillería (**López de Guereño Sanz , 1997**). Al concluir la obra de la cabecera de la iglesia y del claustro, las naves no se correspondían con las características de éstos, por lo que se decide construir unas naves adecuadas. Esto no se lleva a cabo hasta principios del siglo XVIII. En 1723 se publica un concurso para la realización de la espadaña en el que se contrata a Jerónimo Tenorio y a los maestros Domingo de Izaguirre, José Izueta y José Gorospe, y entre 1726 y 1729 se concluye la espadaña y se derriban las antiguas naves. Entre 1729 y 1732 se levantan pilares, muros y contrafuertes. En 1733 se hace cargo de la obra Antonio de Pontones Rubalcaba, actuando de fiador Matías Machuca que trabajaba en aquel momento en la colegiata de Peñaranda de Duero. Para hacer esta obra se reutiliza parte de la piedra labrada de la iglesia anterior (**López de Guereño Sanz, 1997**). En 1738 se dieron por concluidas las obras, pero en 1766 comenzaron las obras de remodelación del claustro, para lo que se utilizó piedra traída de la “Cantera del Val de Oriza, hacia el lado de la fuente” (**López de Guereño Sanz, 1997**). Por otra parte, a principios del siglo XVII, Juan Gutiérrez del Pozo, maestro de cantería, acomete la construcción del *cuarto nuevo* (Fig. 124 a) y en 1622 Pedro Díez de Palacios, maestro de cantería, comienza la portada del monasterio que da entrada desde el exterior a este cuarto, así como la escalera monumental. A mediados del siglo XVIII se hace un nuevo refectorio sobre el medieval. En 1754 se decide hacer un nuevo patio detrás del cuarto nuevo, originando de este modo dos claustros unidos por la escalera monumental, y para el cuál se usa igualmente piedra del término del monasterio del Val de Oriza que estaba dada a “*censso perpetuo*” al lugar de Langa. Y se utiliza además una mezcla de cal y arena. Con lugar de langa probablemente se refiera a Langa de Duero.

La comunidad premonstratense también sufrió la exclaustación pero se pudo preservar de alguna forma su edificio al ser la iglesia del mismo, iglesia parroquial de La Vid por lo que se quedó a cargo de ella el religioso D. Santos Martínez que residió allí hasta el año 1854 (**Reseña histórica del colegio de La Vid, 18??-1878**). A pesar de sus esfuerzos cuando, el monasterio fue comprado por los padres agustinos, éste no se encontraba en buen estado por lo que entre los años 1865 y 1868 se llevaron a cabo diversas reparaciones tanto en la iglesia como en el colegio por parte de los padres agustinos, cuyos gastos quedaron reflejados en el **Libro de obras del colegio (1865-1868)**. En el libro manuscrito **Reseña histórica del colegio de La Vid, (18??-1878)** se

observa que se dio “*llanilla o paletada a todo el convento, antes solo de piedra los claustros*” y en el **Libro de obras del colegio (1865-1868)** se hace referencia en varias ocasiones a la compra de yeso y cal; además se menciona la compra de pigmentos para pintura como pueden ser el azul cobalto o la purpurina. En la página referente al 11 de junio de 1867 se hace referencia a la compra de albayalde, blanco nieve, ocre francés, verde, ocre siena natural, sombra Venecia, siena natural y blanco de España. Aunque esta compra podría muy bien ir destinada a pinturas, parte de ésta podría haber sido usada en la elaboración de pátinas, probablemente en el claustro, que como se menciona anteriormente fue dado de llana en este periodo. Otra de las compras reseñables fue la referida el 9 de febrero de 1867 de aguarrás, aceite de linaza y yeso para su uso en la parte llamada del Noviciado. En 1986, en la sala capitular (actual sacristía), se llevaron a cabo trabajos de restauración. En diciembre de 1997 (**BOCyL 22/12/1997**) se adjudicaron las obras de restauración de la espadaña de la iglesia. Existe documentación fotográfica (Fig. 125 a) de que esta fachada estaba patinada en el año 1994, por lo que se infiere que tras la realización de estas obras de restauración (1997) o de otras posteriores de las que no se tiene conocimiento, las pátinas fueron completamente eliminadas de la fachada (Fig. 125 b).

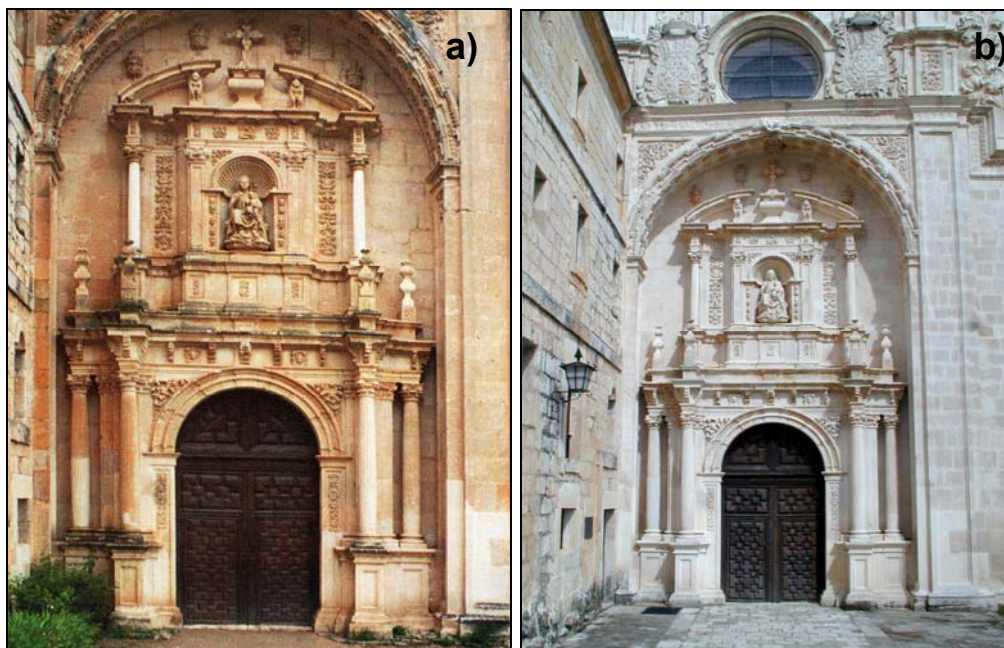


Fig. 125 a) Imagen de la fachada principal de la iglesia del monasterio de Santa María de La Vid con la superficie patinada (**modificada de Zaparaín Yañez, M.J., 1994**); b) imagen de la fachada principal de la misma iglesia sin las pátinas (tomada en el año 2004).

Como se ha expuesto, la historia constructiva de este edificio es compleja tanto a lo que a las fases constructivas se refiere como a la procedencia de los materiales. Para facilitar su comprensión en la figura 126 se expone la planta actual del edificio así como su proceso crono-constructivo.

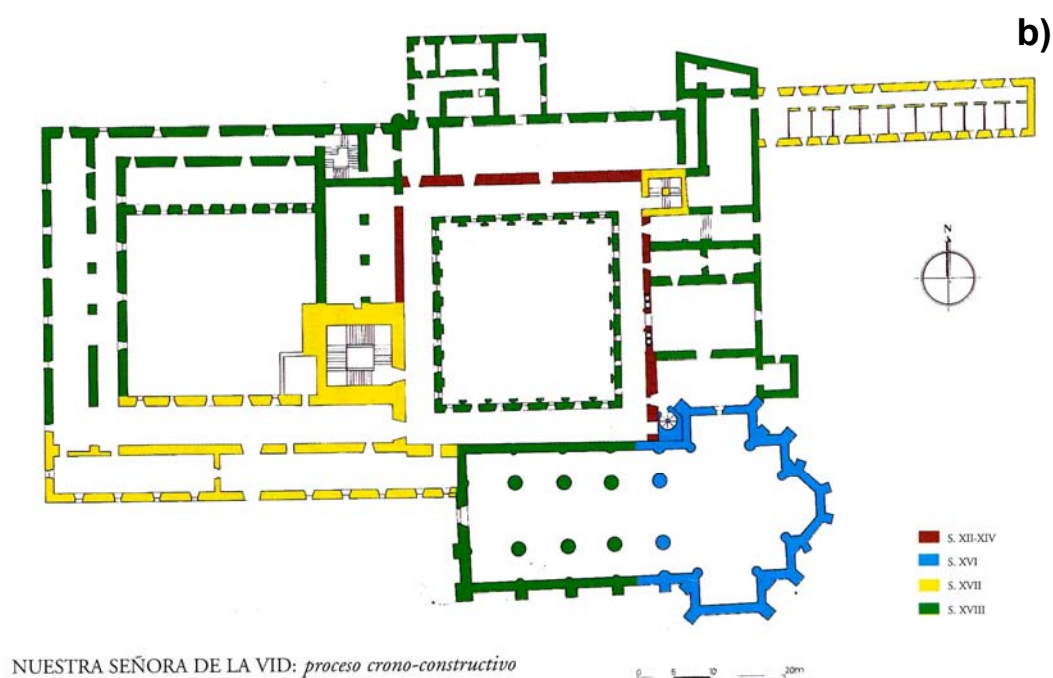
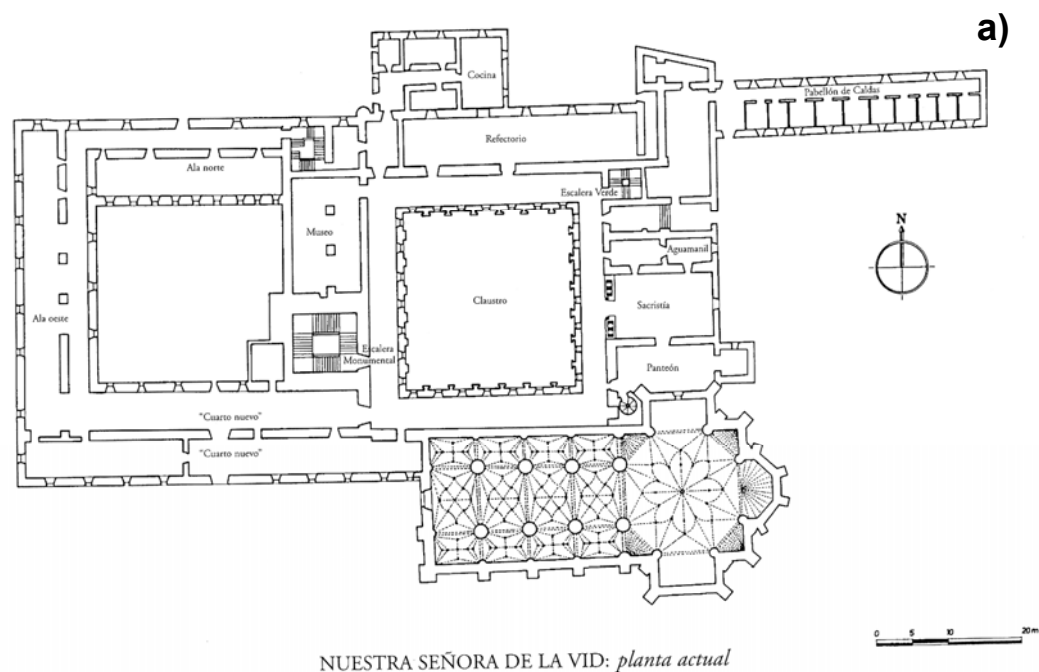


Fig. 126. Planta actual (a) y proceso crono-constructivo (b) del monasterio de Santa María de la Vid. Ambas imágenes fueron tomadas de **López de Guereño Sanz (1997)**.



#### 4.2.7.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

El hecho de que el edificio presente fachadas pertenecientes a diferentes épocas constructivas hace que crezca el interés en el estudio de sus pátinas puesto que a través de él podrían llegar a establecerse diferencias entre distintas épocas de aplicación de la pátina o en la evolución de las mismas.

El estado de conservación de las pátinas varía según la fachada, así, como se ha indicado, en la fachada principal de la iglesia no hay un sólo resto de pátinas aunque se conoce que su superficie fue patinada. También han sido eliminadas las pátinas pertenecientes a las fachadas exteriores de las naves de la iglesia, fachadas datadas como del siglo XVIII, mientras que se conservan las pátinas de la zona exterior de la iglesia datada como del siglo XVI y que se corresponde con el crucero y el ábside. Existen otras zonas en donde no se han encontrado pátinas, pero en las que no se ha podido comprobar si fueron eliminadas o si la superficie nunca fue patinada. En la figura 127 se muestran las zonas con superficie patinada de donde se procedió al muestreo.

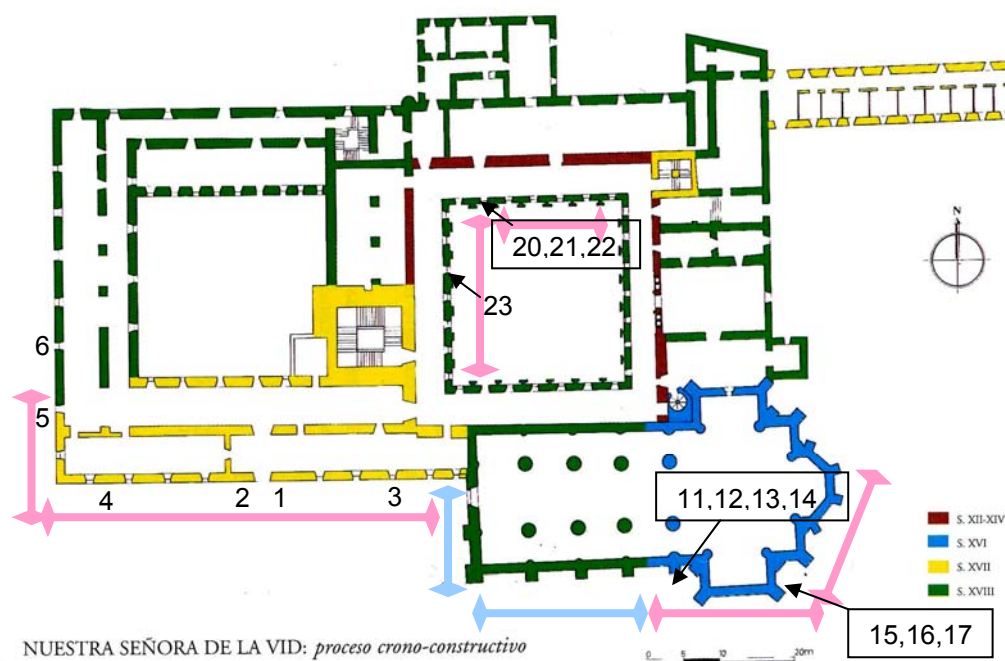


Fig. 127. Proceso crono-constructivo del monasterio de Santa María de la Vid, modificado de **López de Guereño San z (1997)**. Las líneas rosas marcan la presencia de pátinas, las líneas azules marcan zonas que donde las pátinas fueron eliminadas. Los números señalan de donde fueron tomadas las muestras.

En las fachadas donde se han encontrado pátinas éstas se localizan tanto en los sillares como en los elementos ornamentales. Se han detectado distintas causas de deterioro como son: la pérdida del material pétreo subyacente (Fig. 128 a), efecto que se aprecia sobre todo en los zócalos, en los que incluso se han utilizado morteros de revestimientos para restaurar los muros pero que, a su vez, han vuelto a sufrir este proceso de deterioro (Fig. 128 b); colonización por líquenes (Fig. 128 c) e incluso deterioro debido al efecto del fuego (Fig. 128 d).

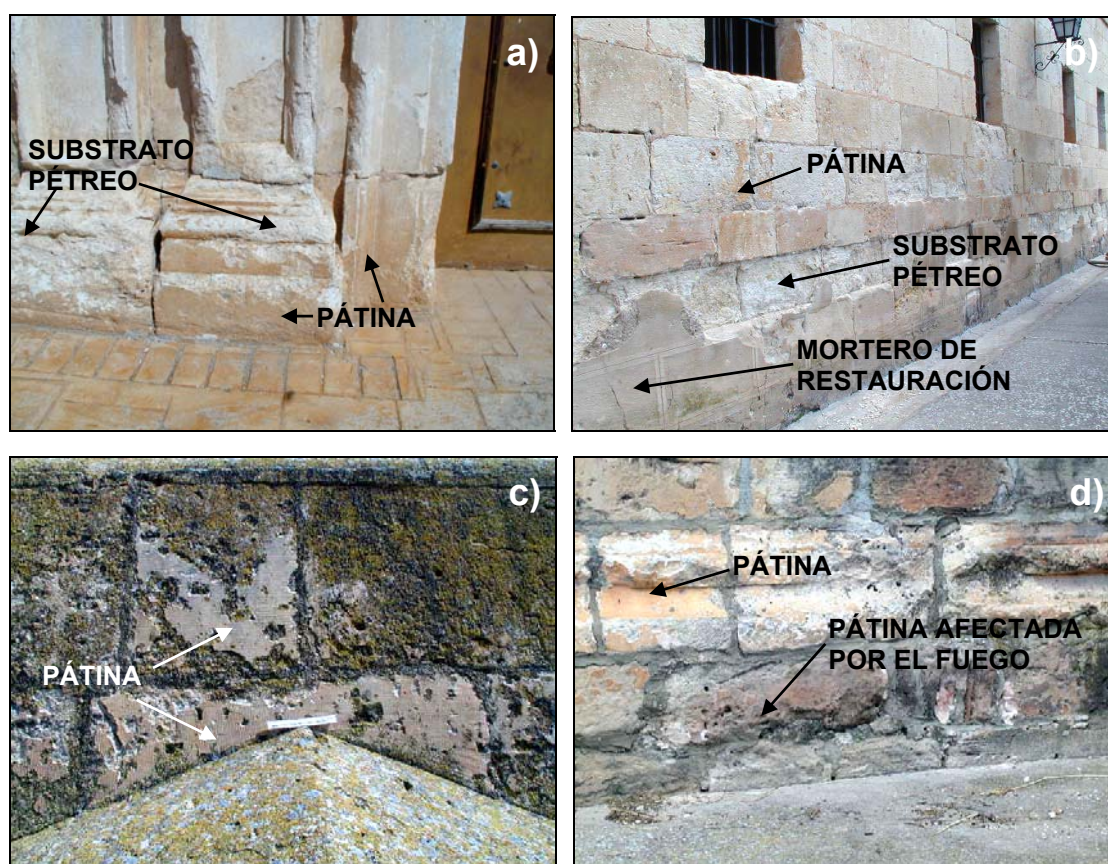


Fig. 128. a) Imagen de detalle de la entrada principal al *cuarto nuevo*, se aprecia la pérdida de material (áreas blancas) y la pátina (zonas anaranjadas); b) imagen del mortero de restauración utilizado para reparar la pérdida de material pétreo en el zócalo (fachada sur del cuarto nuevo), a partir de la tercera sillar se aprecian restos de pátina; c) imagen de la pátina colonizada por líquenes en la fachada sur del crucero de la iglesia, se aprecian las oquedades que el biodeterioro está produciendo; d) imagen de la pátina afectada por el fuego en la fachada sur del crucero de la iglesia.

En la tabla 55 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato. Debido al gran número de medidas tomadas en el monasterio de Santa María de La Vid,



en la tabla se consigna, además de la localización en el monumento, el número de muestra para facilitar así la posterior lectura de los gráficos de las figuras 129-131 en los que se representa con el número de muestra las medidas del substrato y con el número de muestra seguido de una 'p' las medidas de la pátina.

Tabla 55. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos L\*, a\*, b\*, C\* y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI).

| Muestras   | L*           | a*           | b*           | C*           | YI           | WI            |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| MEDIDAS DE LAS PÁTINAS   |              |              |              |              |              |               |
| Puerta ppal. <i>cuarto nuevo</i> (derecha puerta) lateral zócalo, falsa columna. (E) 1pl   | 58,70 ± 0,99 | 11,28 ± 0,97 | 23,61 ± 1,02 | 26,16 ± 1,41 | 46,53 ± 1,27 | -23,83 ± 2,12 |
| Puerta ppal. <i>cuarto nuevo</i> (derecha puerta) frente zócalo, falsa columna. (S)1pf     | 67,90 ± 4,95 | 10,10 ± 1,18 | 23,89 ± 1,72 | 25,94 ± 2,09 | 42,76 ± 2,82 | -27,57 ± 4,73 |
| Puerta ppal. <i>cuarto nuevo</i> (izquierda puerta) lateral zócalo, falsa columna. (O) 2pl | 62,58 ± 2,78 | 9,85 ± 1,42  | 24,71 ± 2,24 | 26,60 ± 2,65 | 46,12 ± 2,28 | -27,45 ± 5,40 |
| Puerta ppal. <i>cuarto nuevo</i> (izquierda puerta) frente zócalo, falsa columna. (S) 2pf  | 69,47 ± 2,66 | 9,59 ± 0,96  | 24,59 ± 1,70 | 26,39 ± 1,95 | 43,07 ± 2,51 | -29,78 ± 4,32 |
| Fachada del <i>cuarto nuevo</i> . Al este de la entrada. (S) 3p                            | 64,05 ± 3,29 | 13,31 ± 1,20 | 31,25 ± 1,57 | 33,97 ± 1,98 | 54,54 ± 1,26 | -40,55 ± 5,00 |
| Fachada del <i>cuarto nuevo</i> . Al oeste de la entrada. (S) 4p                           | 71,71 ± 2,96 | 7,41 ± 0,88  | 24,28 ± 1,38 | 25,39 ± 1,64 | 41,51 ± 2,70 | -29,11 ± 3,05 |
| Fachada oeste del <i>cuarto nuevo</i> . Siglo XVIII. (O) 5p                                | 69,83 ± 4,33 | 7,35 ± 0,75  | 23,32 ± 2,54 | 24,45 ± 2,65 | 40,85 ± 3,32 | -26,50 ± 6,73 |
| Fachada oeste del <i>cuarto nuevo</i> . Siglo XVIII. (O) 6p                                | 77,62 ± 1,94 | 4,44 ± 0,70  | 17,92 ± 1,33 | 18,46 ± 1,50 | 30,25 ± 2,25 | -11,12 ± 4,44 |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 11p                         | 70,11 ± 2,46 | 13,04 ± 1,53 | 29,80 ± 0,91 | 32,53 ± 1,78 | 49,81 ± 2,16 | -41,89 ± 1,50 |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 12p                         | 66,36 ± 2,81 | 10,79 ± 0,98 | 26,36 ± 2,11 | 28,48 ± 2,33 | 46,83 ± 2,79 | -32,35 ± 4,90 |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 13p                         | 67,67 ± 4,10 | 9,44 ± 0,66  | 23,09 ± 1,80 | 24,94 ± 1,91 | 41,56 ± 2,10 | -25,76 ± 4,60 |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 14p                         | 71,60 ± 2,17 | 11,35 ± 2,21 | 26,58 ± 1,73 | 28,90 ± 2,80 | 44,87 ± 3,16 | -35,04 ± 3,39 |
| Crucero de la iglesia (SE) 15p   | 72,71 ± 1,57 | 9,75 ± 0,96  | 24,29 ± 1,95 | 26,17 ± 2,18 | 41,30 ± 2,99 | -29,92 ± 4,99 |

| Muestras   | L*           | a*           | b*           | C*           | YI           | WI            |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Crucero de la iglesia (SE) 16p   | 66,80 ± 2,33 | 11,44 ± 1,21 | 25,70 ± 0,99 | 28,13 ± 1,56 | 45,82 ± 1,95 | -31,19 ± 2,03 |
| Crucero de la iglesia (SE) 17p   | 62,94 ± 1,72 | 8,69 ± 0,58  | 22,55 ± 0,85 | 24,17 ± 1,02 | 42,81 ± 1,31 | -23,14 ± 1,87 |
| Claustro. Fachada norte (S) 20p  | 73,33 ± 2,71 | 8,35 ± 1,16  | 23,46 ± 2,00 | 24,91 ± 2,26 | 39,87 ± 3,72 | -27,51 ± 5,19 |
| Claustro. Fachada norte (S) 21p  | 71,02 ± 4,95 | 7,96 ± 1,55  | 23,59 ± 2,46 | 24,90 ± 2,91 | 40,91 ± 4,49 | -27,06 ± 6,59 |
| Claustro. Fachada norte (S) 22p  | 70,91 ± 3,86 | 8,52 ± 1,70  | 24,42 ± 2,26 | 25,86 ± 2,82 | 42,14 ± 4,30 | -29,11 ± 5,39 |
| Claustro. Fachada oeste (E) 23p  | 65,02 ± 2,73 | 11,22 ± 1,49 | 23,77 ± 1,81 | 26,28 ± 2,35 | 43,78 ± 2,63 | -26,42 ± 4,24 |
| MEDIDAS DE LOS SUBSTRATOS  |              |              |              |              |              |               |
| Puerta ppal. <i>cuarto nuevo</i> (derecha puerta) zócalo, falsa columna. (E) 1   | 86,23 ± 0,07 | 1,81 ± 0,03  | 10,07 ± 0,14 | 10,23 ± 0,14 | 16,41 ± 0,23 | 23,76 ± 0,67  |
| Puerta ppal. <i>cuarto nuevo</i> (izquierda puerta) zócalo, falsa columna. (O) 2 | 84,30 ± 0,00 | 1,39 ± 0,01  | 10,88 ± 0,01 | 10,96 ± 0,01 | 17,87 ± 0,02 | 18,61 ± 0,00  |
| Fachada del <i>cuarto nuevo</i> . Al este de la entrada. (S) 3                   | 73,33 ± 2,88 | 6,17 ± 0,70  | 16,19 ± 0,89 | 17,33 ± 1,06 | 29,02 ± 2,21 | -7,20 ± 3,54  |
| Fachada del <i>cuarto nuevo</i> . Al oeste de la entrada. (S) 4                  | 74,51 ± 0,12 | 4,51 ± 0,01  | 14,93 ± 0,04 | 15,60 ± 0,04 | 26,56 ± 0,09 | -3,02 ± 0,17  |
| Fachada oeste del <i>cuarto nuevo</i> . Siglo XVIII. (O) 5                       | 72,30 ± 0,01 | 6,73 ± 0,01  | 19,04 ± 0,01 | 20,19 ± 0,01 | 33,76 ± 0,00 | -15,82 ± 0,01 |
| Fachada oeste del <i>cuarto nuevo</i> . Siglo XVIII. (O) 6                       | 79,10 ± 0,02 | 2,46 ± 0,01  | 9,88 ± 0,01  | 10,18 ± 0,01 | 17,36 ± 0,01 | 17,02 ± 0,02  |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 11                | 81,65 ± 0,06 | 1,45 ± 0,01  | 9,59 ± 0,01  | 9,70 ± 0,01  | 16,35 ± 0,02 | 20,83 ± 0,07  |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 12                | 66,94 ± 0,36 | 5,77 ± 0,00  | 14,84 ± 0,01 | 15,93 ± 0,00 | 28,72 ± 0,01 | -5,51 ± 0,02  |
| Crucero de la iglesia (S. XVI). Límite con el siglo XVIII. (S) 13                | 74,90 ± 0,01 | 4,85 ± 0,01  | 17,66 ± 0,01 | 18,32 ± 0,01 | 30,77 ± 0,01 | -11,33 ± 0,02 |
| Crucero de la iglesia (SE) 16  | 85,51 ± 0,08 | 1,98 ± 0,01  | 7,42 ± 0,00  | 7,68 ± 0,00  | 12,42 ± 0,01 | 34,00 ± 0,10  |
| Claustro. Fachada norte (S) 20   | 80,17 ± 0,01 | 1,94 ± 0,01  | 10,95 ± 0,01 | 11,12 ± 0,01 | 18,85 ± 0,01 | 14,19 ± 0,02  |
| Claustro. Fachada norte (S) 21   | 79,11 ± 0,03 | 1,59 ± 0,01  | 12,52 ± 0,01 | 12,62 ± 0,01 | 21,48 ± 0,01 | 7,85 ± 0,02   |
| Claustro. Fachada norte (S) 22   | 78,21 ± 0,00 | 2,00 ± 0,01  | 11,96 ± 0,01 | 12,13 ± 0,01 | 20,82 ± 0,01 | 9,06 ± 0,03   |
| Claustro. Fachada oeste (E) 23   | 84,67 ± 0,01 | 1,19 ± 0,02  | 7,88 ± 0,01  | 7,97 ± 0,01  | 13,21 ± 0,02 | 31,08 ± 0,04  |

Notas: Tonos rojos (+a\*), tonos verdes (-a\*), tonos amarillos (+b\*) y tonos azules (-b\*). P=pátina, l=lateral, f=frente. Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas.

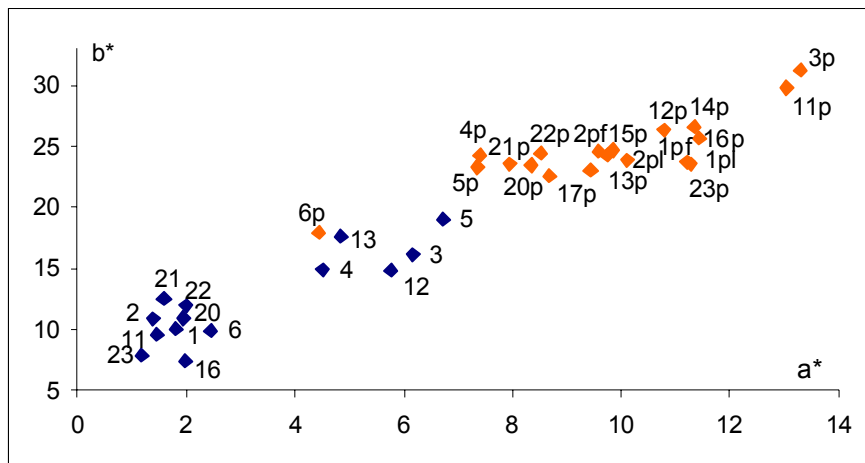


Fig. 129. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de las muestras del monasterio de Santa María de La Vid. En azul se señalan las medidas de los substratos y en naranja las pátinas. Número de muestra: tabla 55.

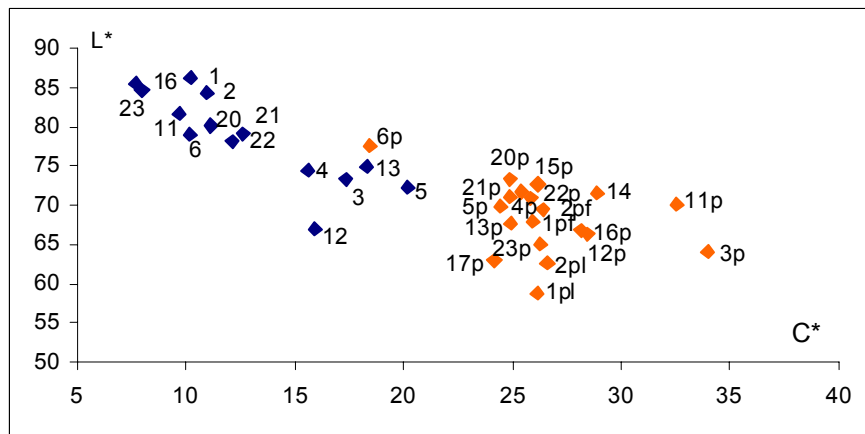


Fig. 130. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) de las medidas de las muestras del monasterio de Santa María de La Vid. En azul se señalan las medidas de los substratos y en naranja las pátinas. Número de muestra: tabla 55.

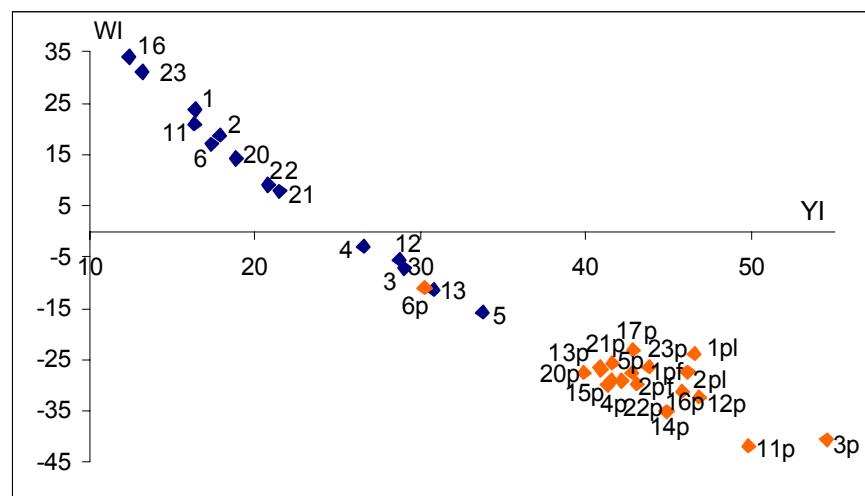


Fig. 131. Representación del índice de blanco ( $WI$ ) frente al índice de amarillo ( $YI$ ) de las medidas de las muestras del monasterio de Santa María de La Vid. En azul se señalan las medidas de los substratos y en naranja las pátinas. Número de muestra: tabla 55.

Los resultados de color muestran como las pátinas presentan mayores parámetros  $a^*$  y  $b^*$ , mayor croma y mayor índice de amarillo que los substratos, mientras que los valores del índice de blanco y la luminosidad son menores. También muestra la gran similitud que presentan las pátinas mientras que los valores de los substratos se encuentran más dispersos. Se han intentado agrupar los valores del substrato en función de su clasificación litológica que, como se verá con posterioridad, es bastante diversa pero no existe una correlación evidente entre color y litología. En cuanto a las pátinas, su luminosidad varía entre 57 y 78, la croma entre 18 y 33, aunque el dato de 18,46 (muestra 6p) podría tratarse de un valor anómalo, por lo que la variación se encontraría entre 24 y 33. Los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  varían respectivamente de 7 a 14, y de 22 a 32, el índice de amarillo varía entre 30 y 54, pero como ocurría anteriormente, el valor de 30,25 corresponde a la muestra 6p por lo que la variación estaría entre 39 y 54; por último, el índice de blanco varía entre -11 y -42, pero al igual que en los dos casos anteriores, el valor de -11,12 corresponde a la muestra 6p por lo que la variación sería de -23 a -42. A pesar de la escasa variabilidad de las pátinas se pueden distinguir dos de ellas que se caracterizan por presentar una mayor  $C^*$  y un parámetro  $a^*$  más elevado. Corresponden a las muestras 3p y 11p. Estas muestras fueron recogidas en fachadas correspondientes a un período constructivo diferente y aunque ambas tienen orientación sur, sus valores difieren de otras muestras tomadas en la misma fachada y también con orientación sur, por lo que no se encuentra una correlación clara entre ambas. Se puede indicar también que las pátinas del claustro, con excepción de la situada en la fachada oeste (orientación este) presentan un parámetro  $a^*$  más bajo que el resto, aunque existen otras pátinas como las de las muestras 4p y 5p que tienen un valor aproximado a las del claustro y que se sitúan en el extremo este del *cuarto nuevo*, aunque con distintas orientaciones, sur la muestra 4p y oeste la muestra 5p. También se tomaron medidas en la entrada al *cuarto nuevo*, de la parte frontal y lateral de los zócalos de las pilastras; la diferencia más significativa que se aprecia es un descenso de la croma en la zona lateral, aunque es de escasa relevancia.

El análisis mineralógico revela que los substratos de la pátina del monasterio de Santa María de La Vid están compuestos principalmente por calcita (muestras 1-6, 11, 12, 14, 16, 20-23) o por calcita y cuarzo (13, 15, 17). Las pátinas examinadas presentan mineralogías parecidas. Por una parte las muestras 1 y 2 están constituidas por calcita, hidroxiapatito, cuarzo y algo de yeso. Las muestras de los puntos 3, 21, 22 y 23 están

constituidas por calcita, cuarzo, hidroxiapatito, y whewellita. En las muestras 4, 6 y 11 sólo se detecta calcita mientras que en la 5, calcita y cuarzo. En las muestras 12 y 16 se determina calcita, hidroxiapatito, weddellita y yeso. En la muestra 13 se detecta yeso, calcita, cuarzo y whewellita; en la muestra 14, calcita, weddellita, cuarzo y yeso, y en las 15 y 17 calcita, cuarzo e hidroxiapatito.

La caracterización petrológica del substrato pétreo sobre el que se encuentra la pátina de este monumento muestra diferentes tipos de roca, como consecuencia del abastecimiento de piedra en distintas épocas constructivas y la diversificación de la procedencia de ésta. Por un lado la roca con la que se construyó la entrada al cuarto nuevo (1 y 2) es una bioesparita (**Folk, 1959**) con restos fósiles de rudistas y cemento de tipo mosaico o sintaxial (Fig. 132 a). Presenta poros que se encuentran rellenos de yesos. El yeso procede de subeflorescencias salinas y es el responsable de la descamación del substrato al cristalizar en fisuras y poros.

**Meléndez (1982)** describe estadios rudistas del Cretácico superior situados en la Cordillera Central. Algunos de los afloramientos descritos por Meléndez se encuentran próximos a la población de La Vid, por lo que el tipo de roca descrito podría provenir de ellos. De hecho una de las poblaciones más próximas en las que se han encontrado rudistas es Cihuela nombre que quizás podría asimilarse a los de “Ciruelos”, “Ciricelos” “A Icuelos”, “Azuelos” o “Azuelos”, discutidos anteriormente, aunque también podrían encontrarse en la localidad de Ciruela situada al sur de Berlanga de Duero y más próxima que la anterior al monasterio.

Características similares a estas rocas presentan las muestras tomadas en los puntos 11, 12, 14 y 16 en las que además también se aprecian fantasmas de foraminíferos y costras (Fig. 132 b). Las muestras 11, 12 y 14 se encuentran próximas entre sí, sin embargo la muestra 16 se encuentra alejada de éstas al proceder del ábside de la iglesia; además difiere de las características de la roca de este área constructiva. Lo mismo ocurre con la muestra tomada en el punto 13, que a pesar de la proximidad a las de los puntos 11, 12 y 14 presenta características distintas a éstas y es similar a las muestras tomadas en el ábside. Se podrían definir las muestras tomadas en los puntos 13, 15 y 17 como areniscas calcáreas subarcóicas similares a las areniscas de Aranda. Esto estaría de acuerdo con la documentación histórica, reseñada anteriormente, en la que se dice que se usó arenisca. Entre ellas se aprecian ciertas diferencias: la muestra del punto 13

se puede caracterizar como una arenisca calcárea subarcósica con granos de cuarzo monocristalino, policristalino y feldespato, y cemento calcítico tipo blocky mesocristalino; también presenta turmalina como accesorio; la muestra del punto 15 es una arenisca calcárea subarcósica con cemento calcítico tipo blocky mesocrocristalino que también presenta cemento poiquilotópico (Fig. 132 c). Tiene granos de cuarzo monocristalino y policristalino, feldespatos bastante alterados y fragmentos de roca caliza (“limeclast”), y contiene como accesorios óxidos de Fe y opacos. La muestra del punto 17 (Fig. 132 d) se definiría como una arenisca calcárea subarcósica con fragmentos de roca (se encuentra en el límite con una litoarenita) y cementos calcítico tipo blocky mesocrocristalino, y poiquilotópico. Tiene granos de cuarzo monocristalino, policristalino, chert y fragmentos de roca. Contiene como accesorios óxidos de Fe y opacos.

Retomando las muestras de la fachada exterior del cuarto nuevo, se observan otros dos tipos de roca, por un lado la procedente del punto 3 que se caracteriza por ser una micrita fosilífera (**Folk, 1959**) con morfología grumelar, en algunos puntos, y con cemento esparítico en mosaico tipo blocky y tipo drusy que presenta fragmentos de ostrácodos y oogonios de caráceas (**Fig. 132 e**), y por otro lado la roca del punto 4 que se caracteriza por ser una caliza micrítica edafizada en la que se observan estructuras relacionadas con tapices algales. Se trata de una caliza lacustre con bioturbaciones.

El substrato pétreo de las muestras tomadas del claustro se caracteriza por ser una caliza micrítica con ostrácodos y detríticos (cuarzo y feldespato), que presenta cemento esparítico en mosaico tipo drusy, en el interior de éste se observa un cemento posterior de tipo blocky rellenando cavidades de tipo vug. Se trata de una caliza palustre que tiene improntas edáficas como nodulizaciones y/o marmorización con moldes de yeso y texturas grumelares. Existen, además, fantasmas de ostrácodos, de intraclastos y de fósiles (**Fig. 132 f**). Existen también zonas que presentan ostrácodos y oogonios de caráceas y moldes de gasterópodos rellenos de cemento drusy. La roca se puede clasificar como una intraesparita (**Folk, 1959**). Los intraclastos son posibles bolas algáceas, existe porosidad interpartícula y en algunas zonas se observa textura grumelar. Se trata por tanto de una roca politextural en tránsito a una micrita lacustre. Estas rocas presentan características similares, con diversas variaciones propias de la heterogeneidad de las facies, a las rocas procedentes de la fachada Este (5 y 6).



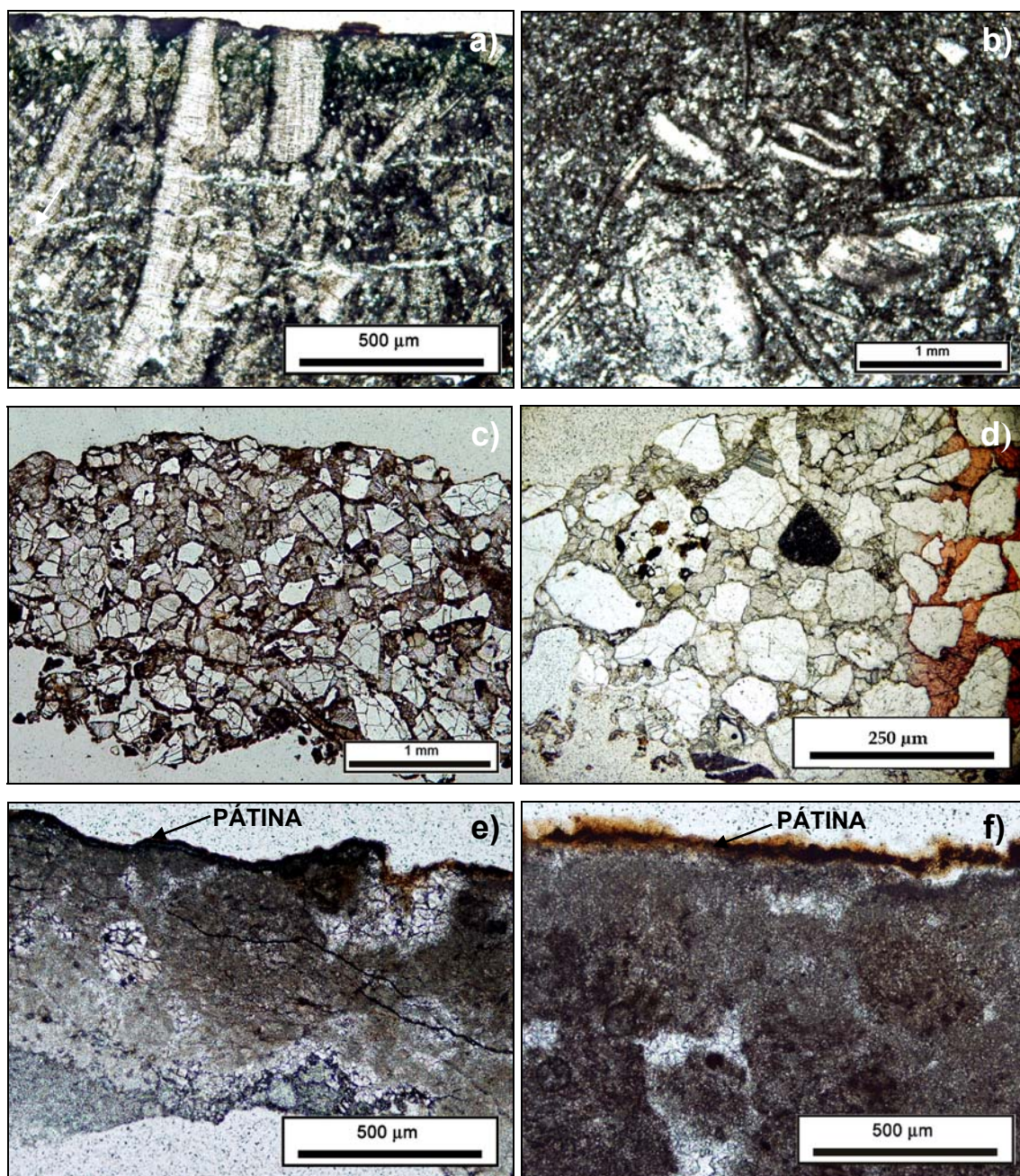


Fig 132. a) Imagen de la bioesparita con rudistas que constituye el sustrato del punto 1 y 2; b) imagen de la bioesparita que constituye el sustrato de las zonas 11, 12, 14 y 16; c) imagen general del aspecto de la arenisca que constituyen el sustrato de los puntos 13, 15 y 17; d) imagen de detalle de la arenisca que constituye el sustrato del punto 17; e) imagen de la caliza micrítica con morfología grumelar encontrada en el punto 3 de la fachada del cuarto nuevo; f) imagen de la caliza micrítica que caracteriza el sustrato del claustro. Todas las imágenes proceden de muestras tomadas en el monasterio de Santa María de La Vid (Burgos).

Las pátinas del monasterio de Santa María de la Vid presentan distintas tipologías, por un lado se encuentra las que, en adelante, denominaremos pátinas poliestratificadas y por otro lado las monoestratificadas. Las pátinas poliestratificadas se corresponden con las de los puntos 1 y 2, es decir, las de la puerta de entrada al cuarto nuevo. Estas pátinas se caracterizan por mostrar un aspecto externo liso y ser continuas, recubriendo por completo el substrato. Se distinguen claramente hasta cuatro capas. Se trata de dos tipos de capas que se repiten hasta formar 4 capas (Fig. 133 y 134), o bien pueden no repetirse formando una pátina bicapa (Fig. 135 a y 136). La capa más interna de esta sucesión se caracteriza por ser isótropa y es la que se encuentra en contacto con el substrato. El contacto con el substrato es irregular, mientras que cuando se repite el contacto con la capa inferior es neto. En ocasiones, el substrato se encuentra alterado y presenta fisuras paralelas a la pátina que podrían causar la pérdida de ésta (Fig. 135 b). El espesor de esta capa isótropa es variable siendo su espesor mínimo, medio y máximo de 40, 100 y 220  $\mu\text{m}$  respectivamente. Además, en algunos puntos presenta granos detríticos de cuarzo en su interior con un centil de 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 136). La otra capa se caracteriza por presentar un color marrón-anaranjado y no ser isótropa, de aspecto continuo, su contacto con las capas inferiores se produce de forma neta. Su espesor mínimo, medio y máximo es de 20, 80 y 180  $\mu\text{m}$  respectivamente. En algunas zonas se aprecian microfisuras perpendiculares a la pátina, aunque son escasas.

Para facilitar la comprensión en la caracterización de las pátinas se ha seguido el criterio de describir éstas agrupándolas según el tipo de substrato donde aparecen, y así poder constatar si éste influye en ellas de algún modo. Por eso se continúa con la descripción del resto de pátinas que aparecen sobre caliza de tipo bioesparita como ocurría con las muestras de los puntos 1 y 2. En este caso en particular, se observa cómo el substrato no es un elemento que influya, ya que se pasa de una pátina poliestratificada que alcanza en algunos puntos los 300  $\mu\text{m}$  de espesor a encontrar una pátina constituida por una sola capa con apenas 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 137) y constituida en parte por yeso. En algunos puntos sí llega a obtener espesores de 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 138 y 139 a), pero se trata de pátinas que presentan poca continuidad. Su color es anaranjado y el contacto con el substrato es neto.

Por otra parte, las pátinas encontradas sobre las areniscas de Aranda se caracterizan por estar formadas por una sola capa. Con la excepción de la muestra 13 (Fig. 139 b y 140 a), en la que la capa parece estar constituida en parte por yeso, en el resto de las



muestras esta capa presenta un color anaranjado, una superficie externa lisa y es continua (Fig. 140 b y 141). Su espesor varía de 100  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ .

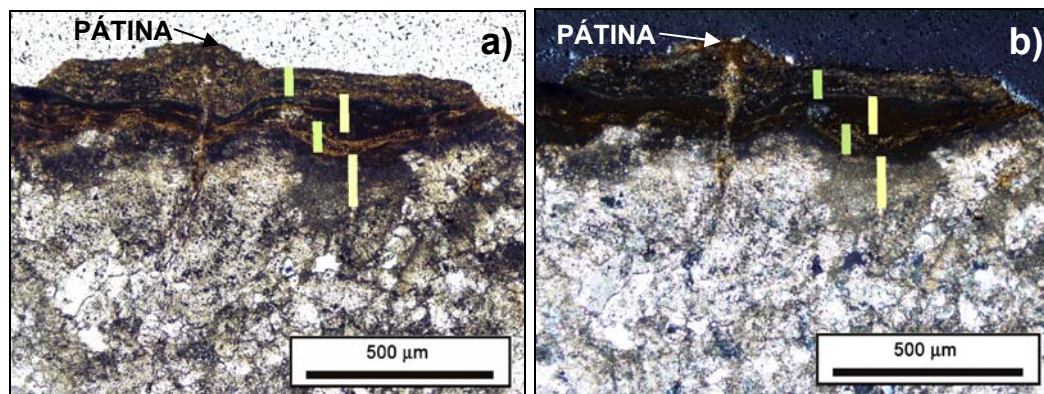


Fig. 133. Imagen con nícoles paralelos (a) y nícoles cruzados (b) en la que se aprecia la continuidad de la pátina y cómo está formada por dos capas que se repiten, señaladas con líneas amarillas (capa isótropa) y verdes.

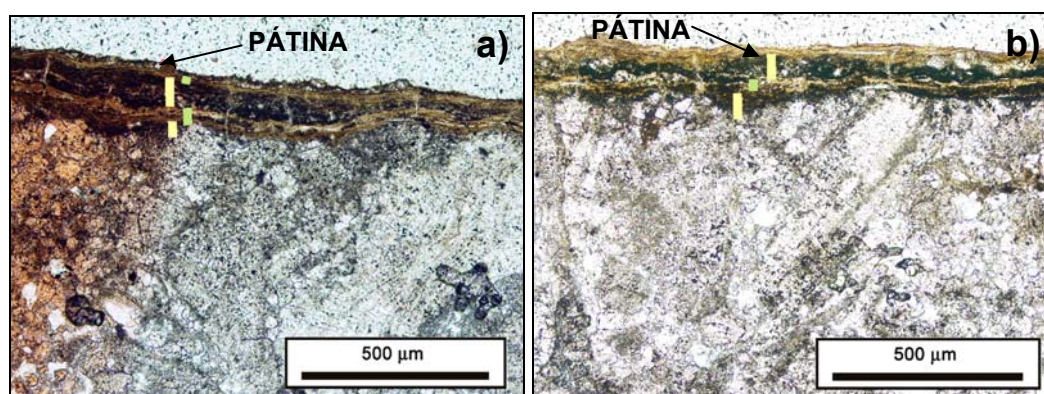


Fig. 134. Imágenes con nícoles paralelos. Se aprecian las cuatro capas continuas, señaladas con líneas amarillas (capa isótropa) y verdes. En a) se aprecia como parte del sustrato calcítico está teñido con rojo de alizarina.

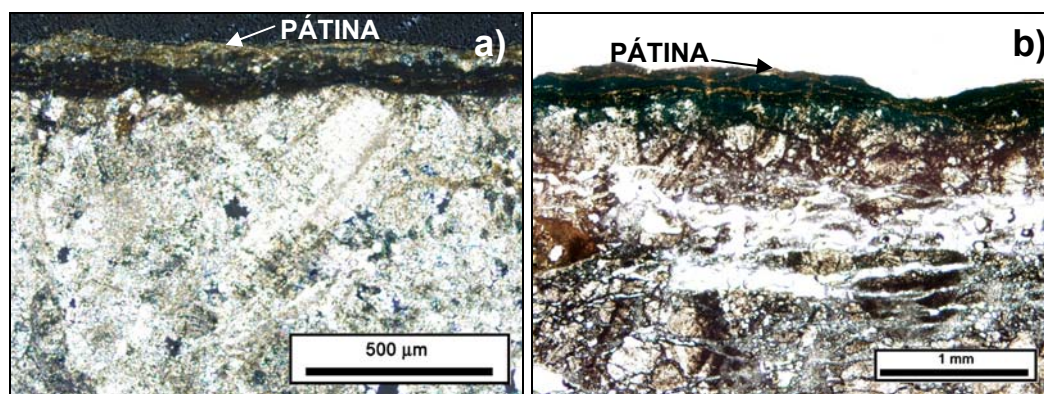


Fig. 135. a) Imagen con nícoles cruzados en la que se aprecian sólo dos capas. En b) se aprecia como en algunos puntos el sustrato se encuentra alterado con fisuras paralelas a la superficie lo que puede causar la pérdida de la pátina.



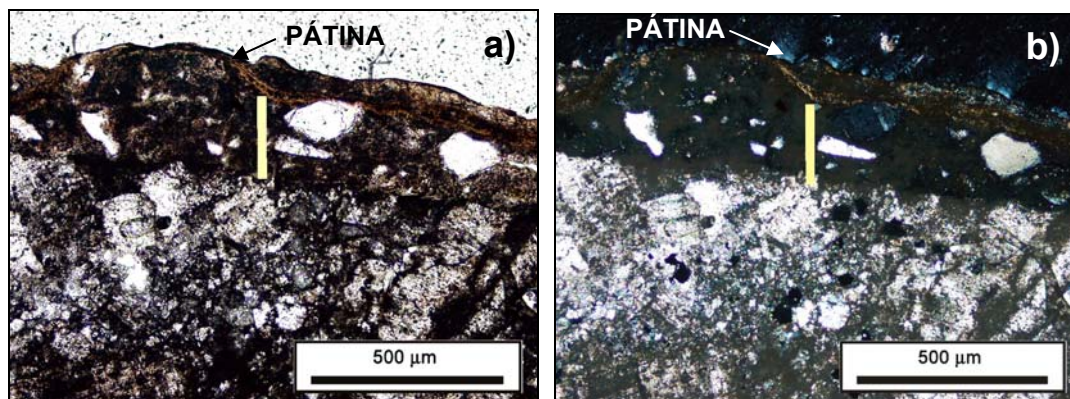


Fig. 136. Imagen con nículos paralelos (a) y cruzados (b) donde se observan componentes detríticos en la capa más interna o capa isótropa de la pátina de la entrada al *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid.

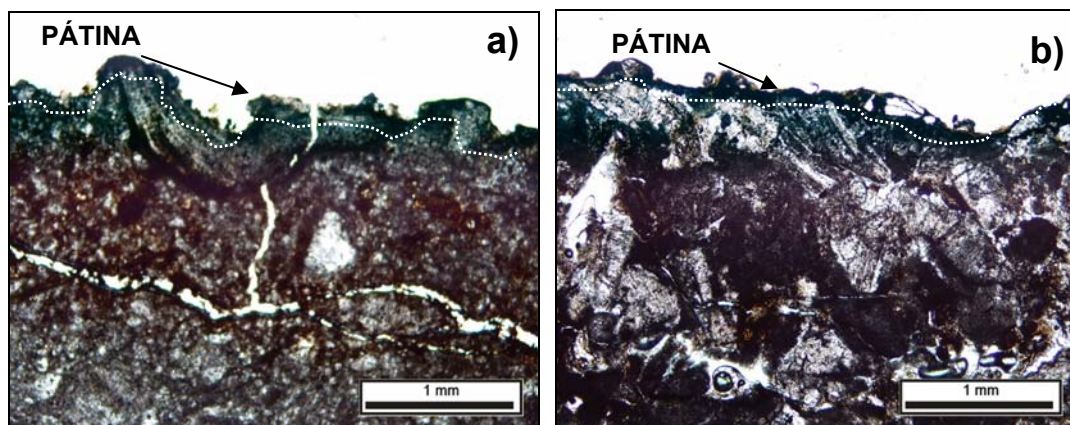


Fig. 137. Imágenes tomadas con nículos paralelos de las pátinas situadas en los puntos 12 (a) y 16 (b) del monasterio de Santa María de La Vid. La línea blanca marca la separación entre pátina y sustrato.

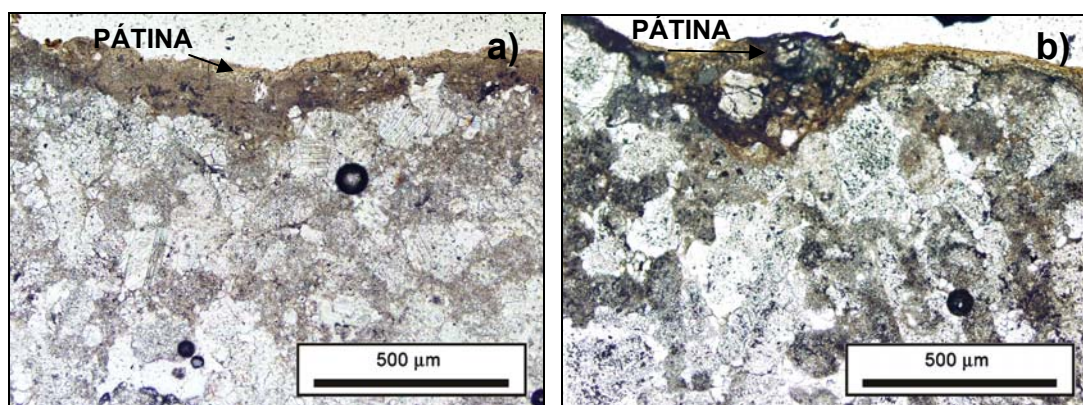


Fig. 138. Imágenes tomadas con nículos paralelos de las pátinas situadas en el punto de muestreo 14 del monasterio de Santa María de La Vid. En b) se aprecia cómo en algunos puntos existen granos detríticos incluidos en la pátina.



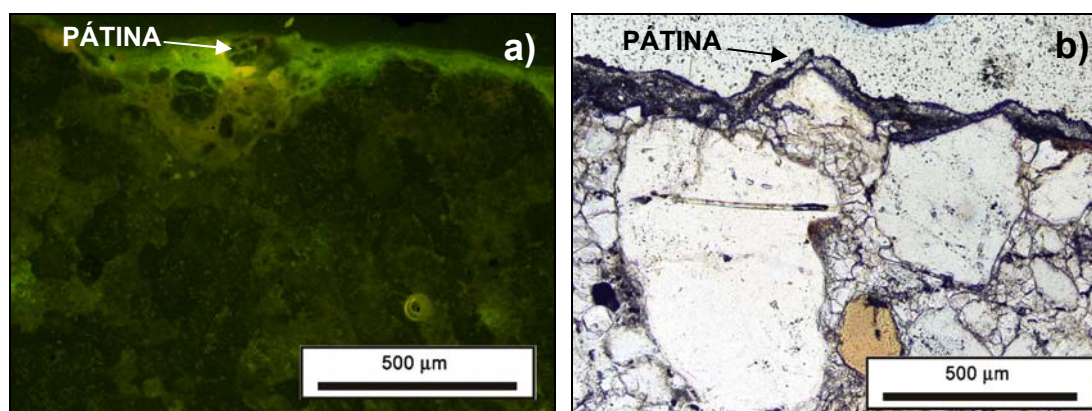


Fig. 139. a) Imagen tomada con el microscopio de fluorescencia en la que se observa la pátina del punto 14 del monasterio de Santa María de La Vid con un color verde más claro, lo que indica su mayor porosidad; b) imagen tomada con nículos paralelos en la que se aprecia la capa de yeso que constituye parte de la pátina de las muestras tomadas en el punto 13.

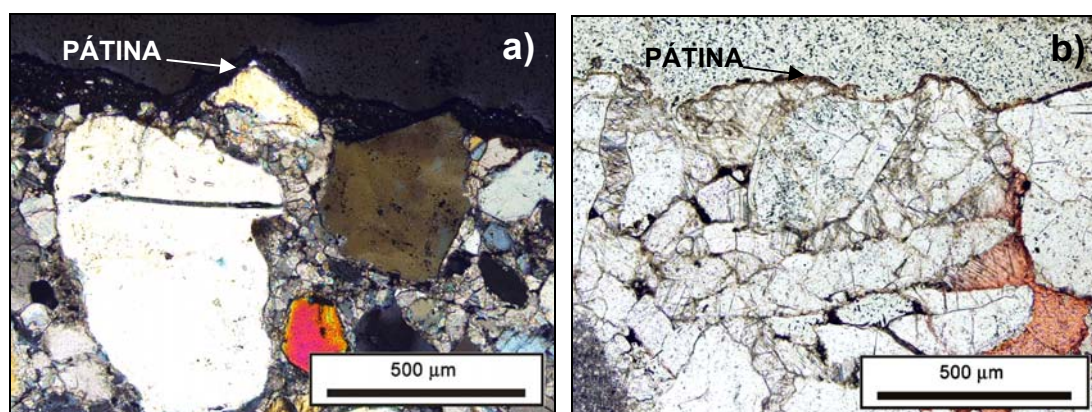


Fig. 140. a) Imagen tomada con nículos cruzados en la que se observa la capa de yeso que constituye parte de la pátina de las muestras tomadas en el punto 13; b) imagen tomada con nículos paralelos en la que se aprecia la pátina de escaso espesor que cubre la arenisca.

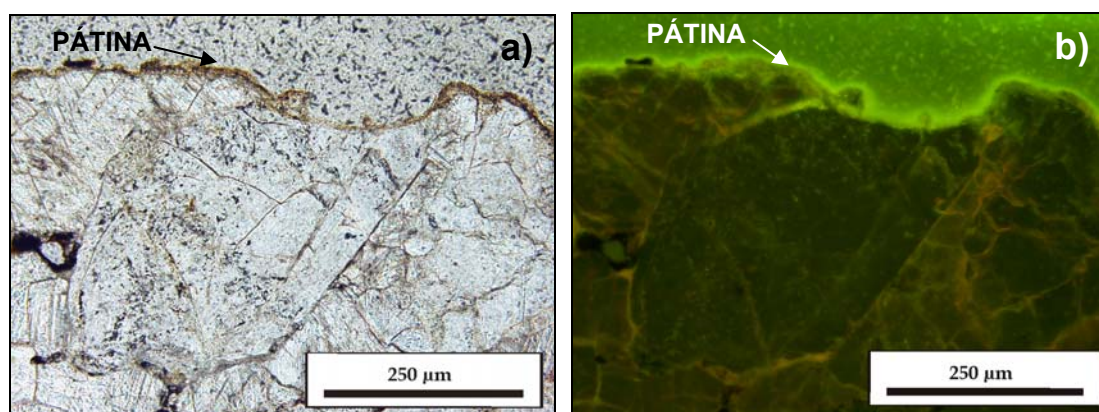


Fig. 141. Imágenes tomadas con nículos paralelos (a) y con microscopía de fluorescencia (b) en las que se observa la pátina de escaso espesor, pero continua, que recubre la arenisca.

Las pátinas sobre caliza micrítica, ya sea las del claustro o las de la fachada exterior del *cuarto nuevo*, se caracterizan también por estar formadas por una única capa de color anaranjado que presenta, en el caso de las muestras del claustro, un espesor homogéneo pero mayor que el de la pátina situada sobre la arenisca (espesor de 40  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 142 a) mientras que las del *cuarto nuevo* se asemejan bastante a las caracterizadas sobre las areniscas por lo que pudieron ser aplicadas en la misma época, aunque estas presentan menor espesor (10  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 142 b). El contacto con el sustrato pétreo es en ambas neto.

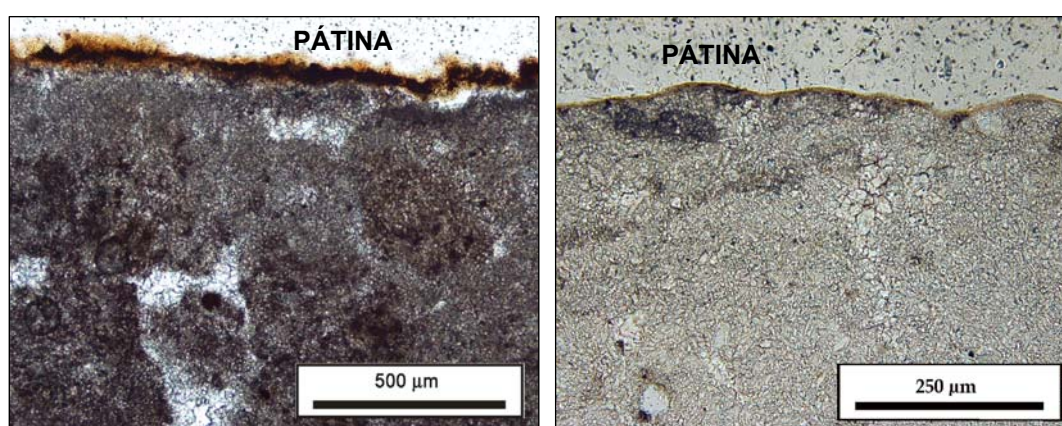
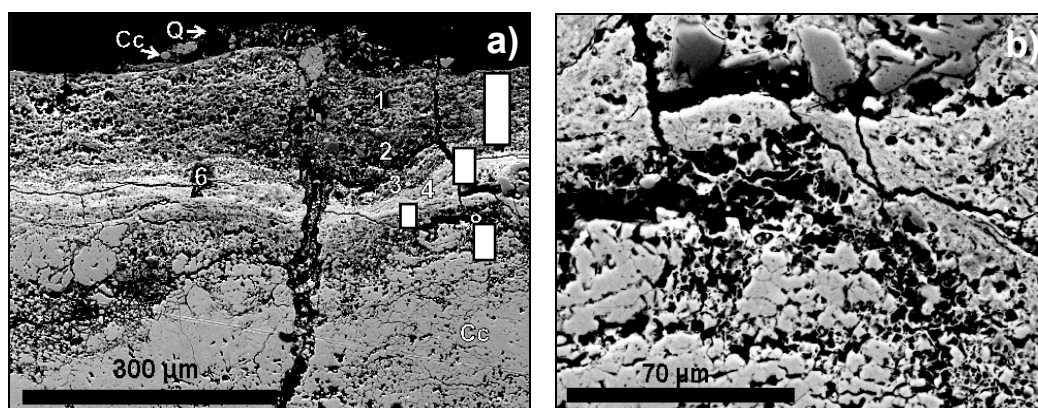


Fig. 142. Imágenes tomadas con nicoles paralelos de la pátina del claustro (a) y de la pátina encontrada sobre la caliza micrítica de la fachada exterior del *cuarto nuevo* del monasterio.

En las imágenes SEM de las figuras 143-145 se observan las distintas capas de las muestras tomadas en los puntos 1 y 2 junto con sus características composicionales analizadas mediante EDS. En la figura 143 se puede observar cómo la pátina está formada por varias capas; una de ellas, discontinua, está compuesta principalmente por cuarzo y calcita y parece que se trata de partículas adheridas a la superficie de la pátina, es decir suciedad o polvo atmosférico. Después se encuentra la capa externa (espesor medio 160  $\mu\text{m}$ ) propiamente dicha, en la que se realizaron los análisis 1, 2 y 3 de la figura. Se observa un descenso del contenido en Mg, Al, Si, K y Fe a medida que los análisis se realizan más hacia el interior. El contenido en P es variable pero parecido en los distintos análisis. Esta capa se caracteriza por estar formada por diversas partículas de escasos micrómetros y ser porosa, entre estas partículas hay óxidos de Fe, fragmentos de calcita y, en escasa proporción, óxidos de Ti. Debajo de ésta se encuentra otra capa de espesor más reducido (35  $\mu\text{m}$ ), en la que el contenido en fósforo aumenta notablemente (puntos 4-6).



| Análisis EDS (wt %)            | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | grieta |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,35  | 0,19  | 0,33  | 0,42  | 0,37  | 0,44  | -     | 0,34  | 0,14   |
| MgO                            | 1,17  | 1,15  | 0,45  | 0,73  | 0,46  | 0,67  | 0,40  | 0,68  | 0,76   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,80  | 2,03  | 1,62  | 2,66  | 1,27  | 3,24  | 0,30  | 5,44  | 2,01   |
| SiO <sub>2</sub>               | 14,85 | 6,81  | 3,84  | 8,39  | 3,64  | 9,16  | 3,66  | 11,02 | 6,04   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 11,99 | 10,29 | 12,91 | 23,30 | 22,80 | 20,50 | 2,52  | 11,35 | 1,93   |
| SO <sub>3</sub>                | 1,36  | 1,12  | 1,39  | 2,38  | 2,21  | 2,02  | 0,36  | 0,94  | 0,29   |
| K <sub>2</sub> O               | 1,26  | 0,31  | 0,27  | 0,51  | 0,21  | 0,74  | -     | 1,04  | 0,46   |
| CaO                            | 19,37 | 16,08 | 23,03 | 35,15 | 32,02 | 31,52 | 47,41 | 18,34 | 6,65   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,66  | 0,68  | 0,50  | 0,91  | 0,36  | 1,21  | -     | 1,17  | 0,63   |

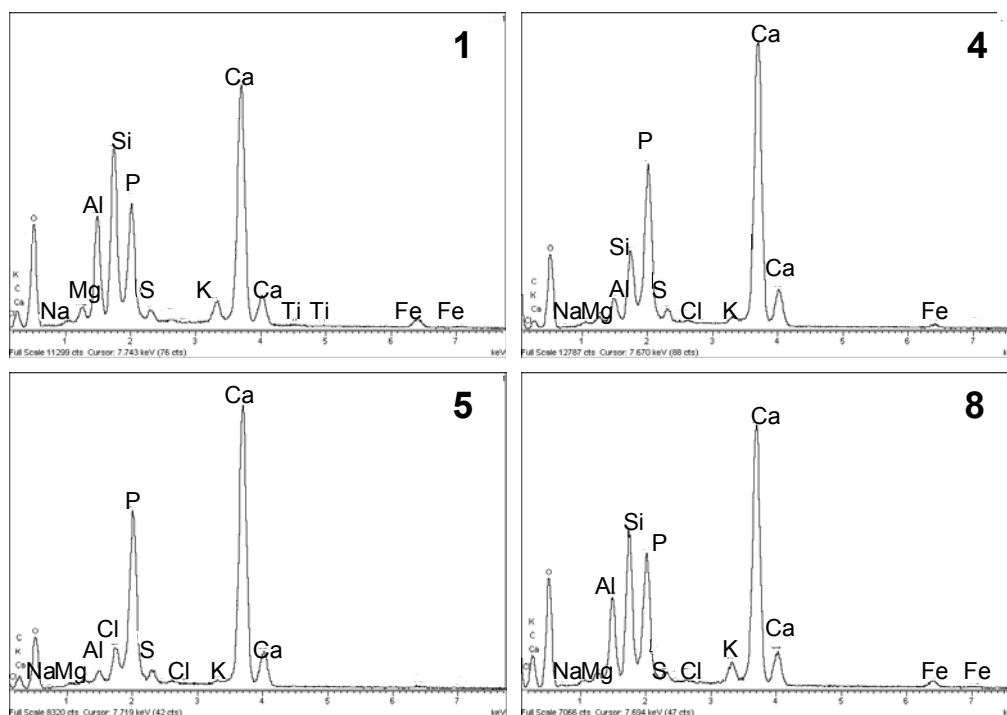


Fig. 143. a y b) Imágenes SEM-BSE de las muestras tomadas en la entrada al *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid, en las que se aprecia en a) el aspecto general y heterogéneo de la pátina, así como el emplazamiento de los puntos de análisis. Los rectángulos blancos enmarcados con líneas negras muestran el espesor de las capas definidas. En b) se aprecia una imagen de detalle de la capa interna y su contacto con el sustrato (punto 8); c) es la tabla que muestra los análisis EDS de los puntos señalados. Debajo de esta se encuentran los espectros EDS de los puntos 1, 4, 5 y 8.



El punto 5 se encuentra fuera de la imagen pero en la misma capa en los que se sitúan los otros dos (4 y 6). Se ha considerado este análisis debido a la baja concentración que presenta en Al y Si. La tercera capa de la pátina es principalmente rica en Ca (análisis 7), mientras que la capa más interna vuelve a ser una capa rica en P y bastante porosa (punto 8). Además, existe una grieta que está rellena por partículas de composición similar a la descrita en la pátina y que presenta cierto contenido en Mn.

Para visualizar mejor la distribución de los elementos químicos en las pátinas se realizaron una serie de perfiles. Un ejemplo de éstos sería el que se muestra en la figura 144, donde se representan los perfiles de distribución de Ca, Fe, P y K. Se observa que existe un descenso continuo de Fe hacia el interior de la pátina; también es destacable cómo el aumento del contenido en P coincide con un descenso en el contenido de Si, y viceversa.

En la figura 145 a, se han delimitado las distintas capas que forman la pátina con una línea blanca continua, y con una línea blanca discontinua se ha establecido una nueva delimitación que sirve para diferenciar dos subcapas de una de las capas ricas en P tomando como criterio su diferencia textural. En esta imagen es posible observar cómo la capa rica en fosfato cálcico (señalada con barra vertical) se puede subdividir en ocasiones en dos subcapas en función de sus características texturales, así tanto en la capa rica en P más interna como en la más externa se observa una textura esponjosa, sin embargo en la capa más externa también es posible observar cómo debajo de la capa esponjosa existe otra zona o subcapa texturalmente menos porosa y más homogénea pero que no es continua.

También se observaron pequeños fragmentos de estas muestras en el modo de electrones secundarios. En la figura 145 b se observa el perfil de uno de estos fragmentos junto con la distribución del P que, al igual que ocurría anteriormente, presenta dos máximos claros. Existe además un enriquecimiento en S en los 100  $\mu\text{m}$  más externos que no se apreciaba en lámina delgada. Si se observan los fragmentos desde la superficie (Fig. 146 a) se aprecia como es bastante cubriente y presenta cierta rugosidad. Al analizar la superficie se han encontrado trazas de S, Cl, Pb, Ti y Zn. En algunas zonas del sustrato se han encontrado eflorescencias de yeso (Fig. 146 b).

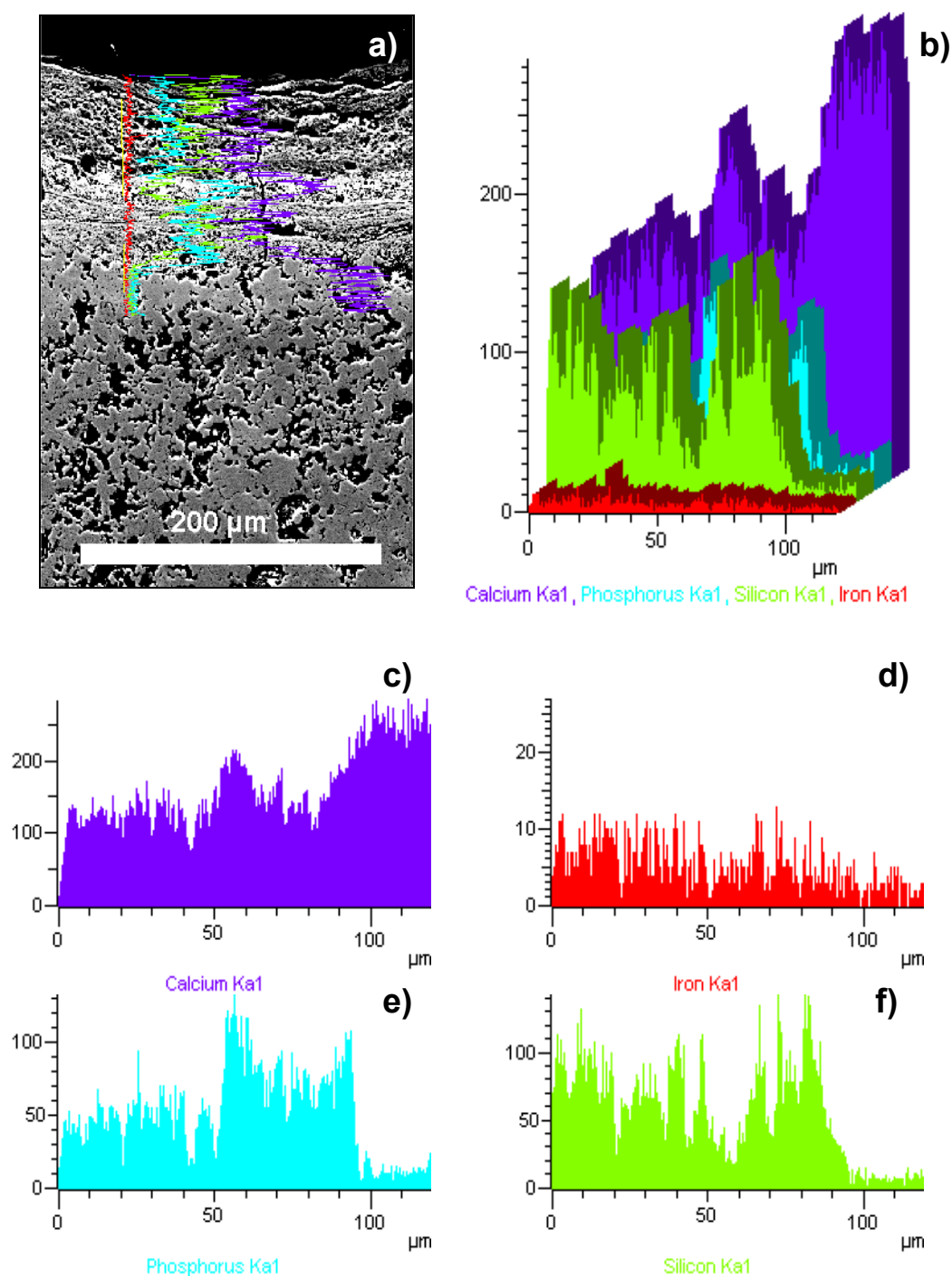
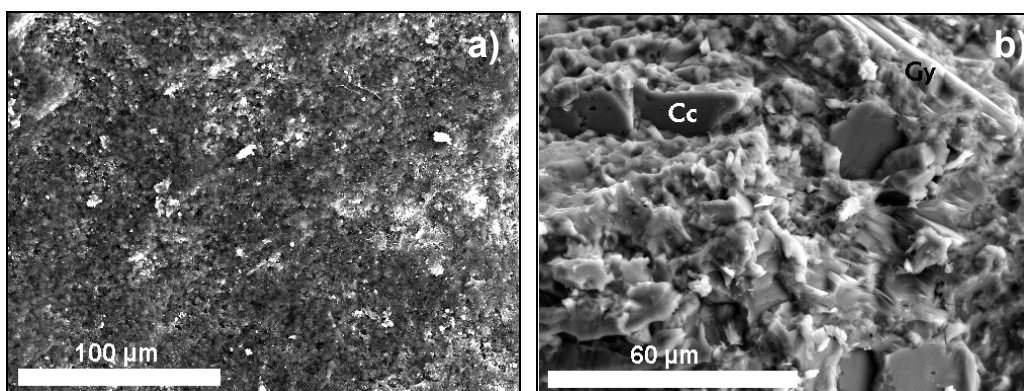
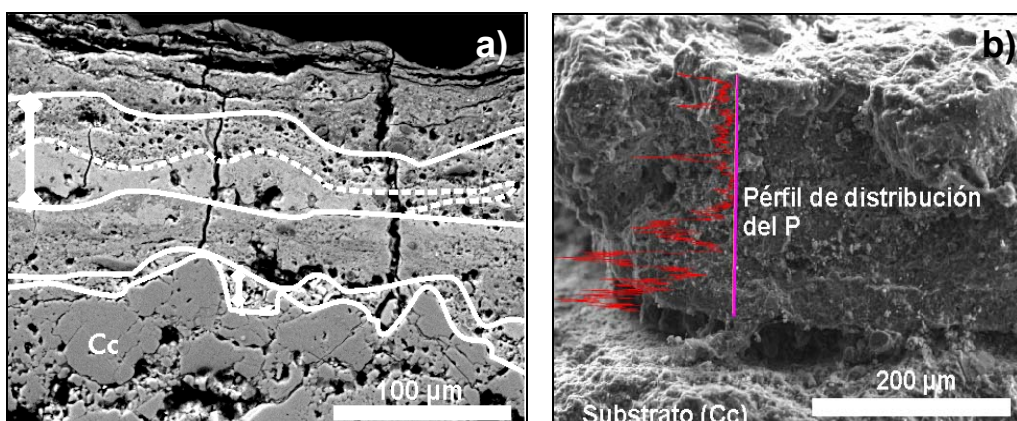


Fig. 144. a) Imagen SEM-BSE en la que se superponen los perfiles de distribución del Ca, P, Si y Fe tomados mediante EDS en la pátina de entrada al *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid; b) distribución de los perfiles en profundidad de los cuatro elementos; c) perfil de distribución del Ca en profundidad; d) perfil de distribución del Fe en profundidad; e) perfil de distribución del P en profundidad; f) perfil de distribución del Si en profundidad. En el eje x el valor cero coincide con la superficie externa de la muestra.



Aunque en la parte de microscopía óptica se han presentado los resultados en función del sustrato sobre el que se encontraba la pátina, una vez determinado que éste no necesariamente ha influido, se continúa el estudio siguiendo el orden de muestreo realizado. De este modo las siguientes pátinas a analizar son las encontradas en la fachada exterior del cuarto nuevo aunque no en su entrada. En el análisis de microscopía electrónica de estas muestras se observa que están constituidas por una sola capa, como también se observaba con microscopía óptica. Al observar en lámina delgada la muestra de la zona 3 se distingue cómo la pátina (espesor medio de 15  $\mu\text{m}$ ), se encuentra ligeramente despegada del sustrato (Fig. 147). La composición de la



pátina es una mezcla de fosfato cálcico y arcillas. Al observar fragmentos de la muestra se distinguen claramente las arcillas (Fig. 148 a). La superficie externa es lisa y hacia el interior se han detectado trazas de Ti. En las zonas donde la pátina no se encuentra despegada del sustrato lo cubre parcialmente (Fig. 148 c). La pátina de la zona 4 es bastante similar a la de la zona 3. En la figura 148 d se puede apreciar el reducido y heterogéneo tamaño de partícula que constituye la pátina, encontrándose partículas de fosfato cálcico mezcladas con las arcillas (Fig. 149 a), aunque el fosfato cálcico también se puede encontrar formando agregados sueltos de aspecto poroso (Fig. 149 b).

Además del parecido entre las pátinas de las zonas 3 y 4, las pátinas de las zonas 5 y 6 también son parecidas a éstas. Mientras que la época constructiva correspondiente a las zonas 1 a 5 es el siglo XVII, para la zona 6 es el siglo XVIII. En la tabla 56 se reflejan los resultados de los análisis EDS tomados en distintos puntos de estas pátinas; así de la pátina del punto 3 se presentan los resultados obtenidos del examen de un fragmento de muestra y de una lámina delgada, correspondiendo el punto 3.1 a la zona más externa de la pátina y el punto 3.3 a la zona más interna. De la zona 4 se presentan dos resultados, uno general y otro que corresponde a la zona donde hay fibras de fósforo con arcilla; y de las zonas 5 y 6 se presenta un único resultado representativo. Se observa la presencia de trazas de Ti en algunas muestras de las zonas 3, 4 y 5.

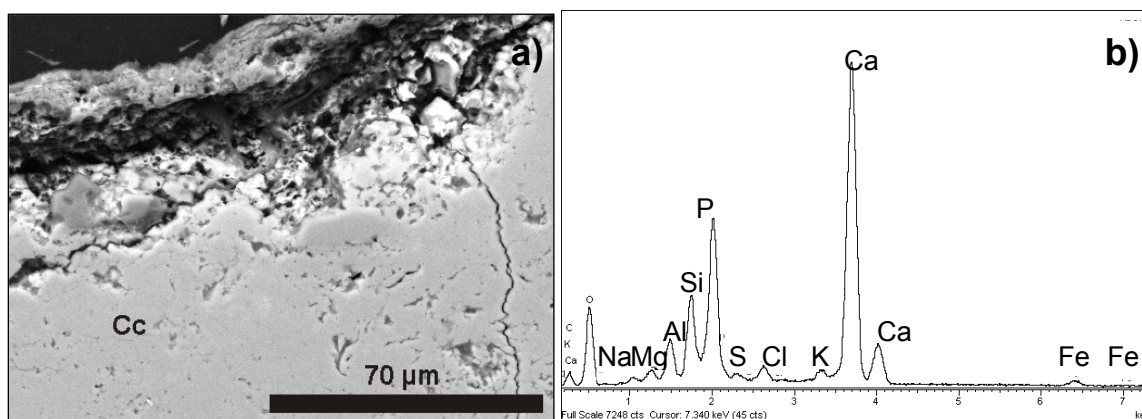


Fig. 147 a) Imágenes SEM-BSE de láminas delgadas de la muestra de la zona 3 (fachada exterior del *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid) en la que se observa como la pátina está constituida por una sola capa y ligeramente separada del sustrato. a) Imagen general; b) espectro EDS de la pátina. Cc: calcita.

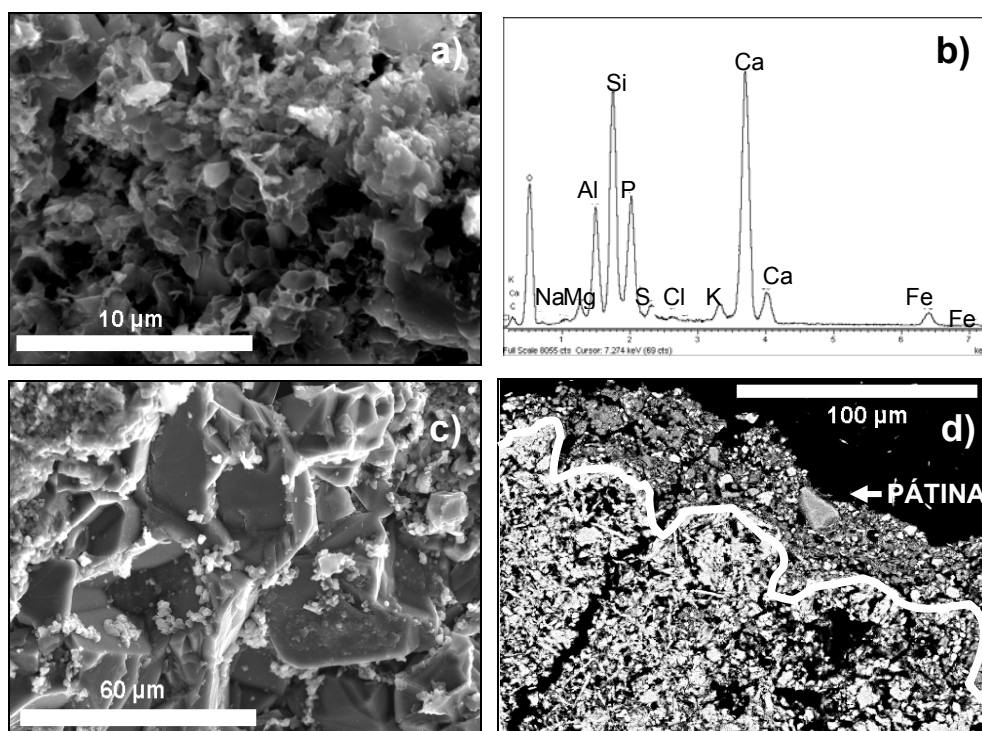


Fig. 148. a) Imagen SEM-SE de la pátina de la zona 3 (fachada exterior del cuarto nuevo) en la que se observa las arcillas que forman parte de la pátina. a) imagen general; b) espectro EDS de la imagen a); c) Imagen SEM-SE de un fragmento de la muestra de la zona 3 en la que se observa el contacto con el sustrato; d) imagen SEM-BSE de una lámina delgada de la pátina de la zona 4 donde se observan las micropartículas que forman la pátina.

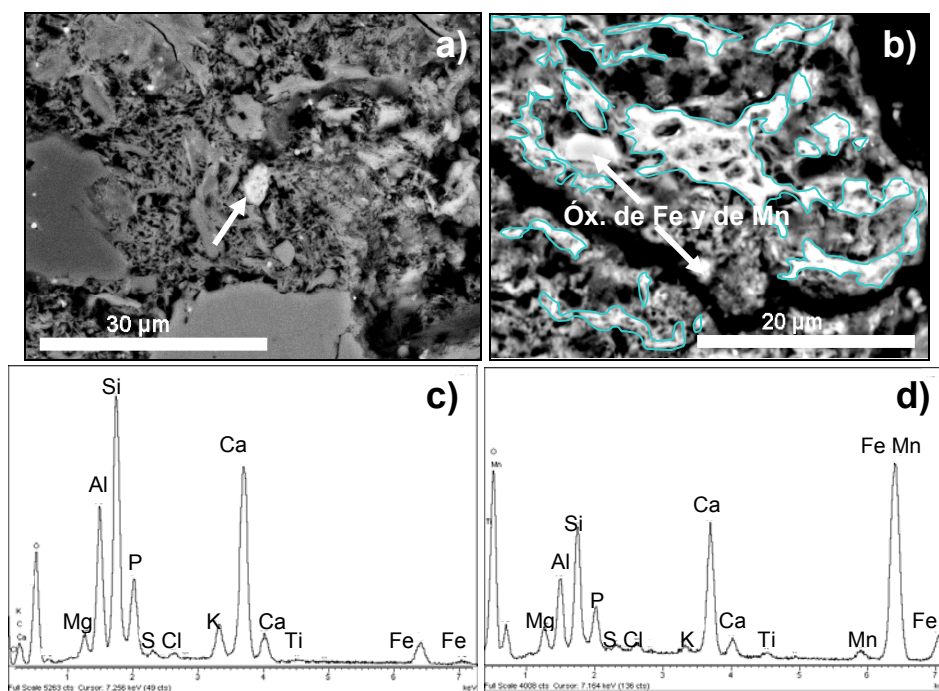


Fig. 149. a y b) Imágenes SEM-BSE de láminas delgadas de la pátina de la zona 4, a) se observa una partícula de fosfato cálcico entre las arcillas; b) acumulaciones de fosfato cálcico de aspecto fibroso-esponjoso (enmarcadas en azul), también hay óxidos de Fe y óxidos de Mn; c) espectro EDS correspondiente a la imagen a); d) espectro EDS correspondiente a la imagen b).

Tabla 56. Resultados de los análisis EDS llevados a cabo en pátinas de las zonas 3, 4, 5 y 6.

| Análisis EDS (wt %)            | Fragmento Zona 3 | 3.1. Zona exterior pátina (lámina delgada) | 3.2. Zona intermedia pátina (lámina delgada) | 3.3. Zona interior pátina (lámina delgada) | General (lámina delgada) Zona 4 | Fosfatos con arcillas (lámina delgada) Zona 4 | Fragmento Superficie externa Zona 4 | Fragmento Superficie externa Zona 5 | Fragmento Zona 6 |
|--------------------------------|------------------|--|--|--|---------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
|                                | S. XVII          |  |  |  |                                 |   |                                     |                                     | S. XVIII         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,33             | 0,55                                       | 0,66   | 0,60                                       | -                               | -   | 0,28                                | 0,58                                | -                |
| MgO                            | 1,53             | 1,28                                       | 1,91   | 1,53                                       | 1,55                            | 1,95  | 2,17                                | 1,68                                | 1,94             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,04             | 4,37                                       | 6,71   | 4,84                                       | 9,64                            | 19,01   | 5,61                                | 4,52                                | 7,60             |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,61            | 11,38                                      | 15,89  | 12,14                                      | 20,09                           | 37,60   | 29,03                               | 11,49                               | 22,49            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 14,70            | 13,51                                      | 10,53  | 5,86                                       | 7,48                            | 10,88   | 5,78                                | 11,89                               | 1,40             |
| SO <sub>3</sub>                | 1,92             | 0,89                                       | 0,60   | 0,38                                       | 0,68                            | -   | 0,73                                | 0,94                                | 0,61             |
| K <sub>2</sub> O               | 1,12             | 0,76                                       | 1,17   | 0,81                                       | 1,82                            | 4,13  | 0,97                                | 0,99                                | 1,75             |
| CaO                            | 22,75            | 21,47                                      | 14,89  | 15,70                                      | 13,93                           | 19,51   | 16,31                               | 19,24                               | 8,45             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,80             | 2,77                                       | 0,50   | 2,29                                       | 3,55                            | 7,86  | 1,99                                | 1,64                                | 3,51             |

Esta tabla muestra cómo los resultados son bastante similares entre sí, teniendo en cuenta las modificaciones que producen el aumento del contenido en arcillas o en fosfatos. Sin embargo la muestra 6 perteneciente a una época constructiva diferente presenta cantidades muy bajas de P y, como se observa en la figura 150, está formada prácticamente por arcillas. Se han encontrado pequeñas partículas de sulfato de Ba en el sustrato.

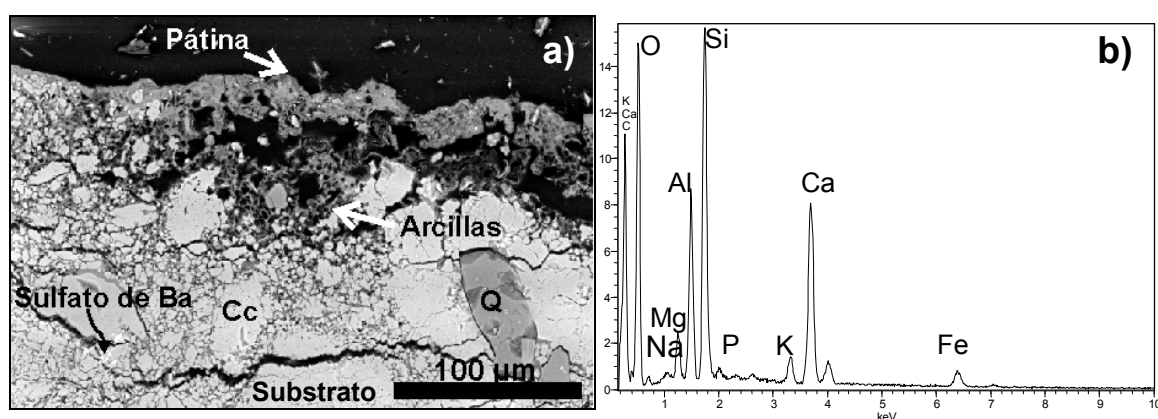


Fig. 150. a) Imagen SEM-BSE de una lámina delgada de una muestra de la zona 6 (fachada oeste del *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid). Se observa la presencia de arcillas; b) espectro EDS de zona correspondiente a la imagen a). Cc: calcita, Q: cuarzo.

Si estos resultados se comparan con la tabla de la figura 143 se observa que los contenidos en P de estas pátinas son similares a las capas con menor proporción de P de las pátinas de las zonas 1 y 2, y a su vez se produce un incremento en el contenido de elementos como el Si, Al y Fe atribuible a la mayor presencia de minerales de la arcilla. De hecho, el análisis de la zona 5 es realmente parecido al del punto 7, analizado en la lámina delgada perteneciente a la zona 1 (entrada al *cuarto nuevo*). Además de estas características generales, en las muestras de la zona 5 se detecta la presencia de sales tanto en forma de eflorescencias como de subeflorescencias (Fig. 151 a). Por otra parte, en algunos puntos se han detectado ligeros enriquecimientos en Cu, Zn y Pb (Fig. 151 c). También se ha encontrado Pb, en este caso una fina capa exterior enriquecida en este elemento sobre una pátina situada sobre un mortero de cal que se encontraba próximo a la entrada del cuarto nuevo (zona 2) (Fig. 151 e). La capa es de escaso espesor (espesor medio de 3  $\mu\text{m}$ ) y podría atribuirse a una fina capa de pintura que habría contaminado la muestra, posiblemente por goteo.

Después de caracterizadas las muestras de esta zona del monasterio de Santa María de La Vid se procede a la caracterización mediante microscopía electrónica de las muestras tomadas en la zona correspondiente a la época constructiva del siglo XVI. Las pátinas de las zonas 11-14 se caracterizan por estar constituidas principalmente por arcillas; así la muestra 11 sobre una caliza micrítica presenta un espesor medio de 30  $\mu\text{m}$  y está enriquecida en Si, Al, Ca y Fe. Aunque en lámina delgada (Fig. 152 a y b) se aprecia cierto contenido en P, éste está distribuido de forma desigual y no se encuentra en todos los fragmentos como ocurre al estudiar el fragmento de la figura 152 c, en el que no se detecta P. También se detecta la presencia de óxidos de Fe y Ti y en algunos puntos de la superficie exterior de la pátina se aprecia la existencia de cristales de calcita (Fig. 152 d).

En la pátina de la zona 12 se detecta la presencia de yeso en los 20  $\mu\text{m}$  más externos (Fig. 153 a) y en algunos puntos se observa una capa de composición orgánica (Fig. 153 c). Las muestras de la zona 14 son parecidas a las de la zona 11. Se han detectado óxidos de Fe y feldespato K (Fig. 153 e), además de trazas de Cu y Zn.

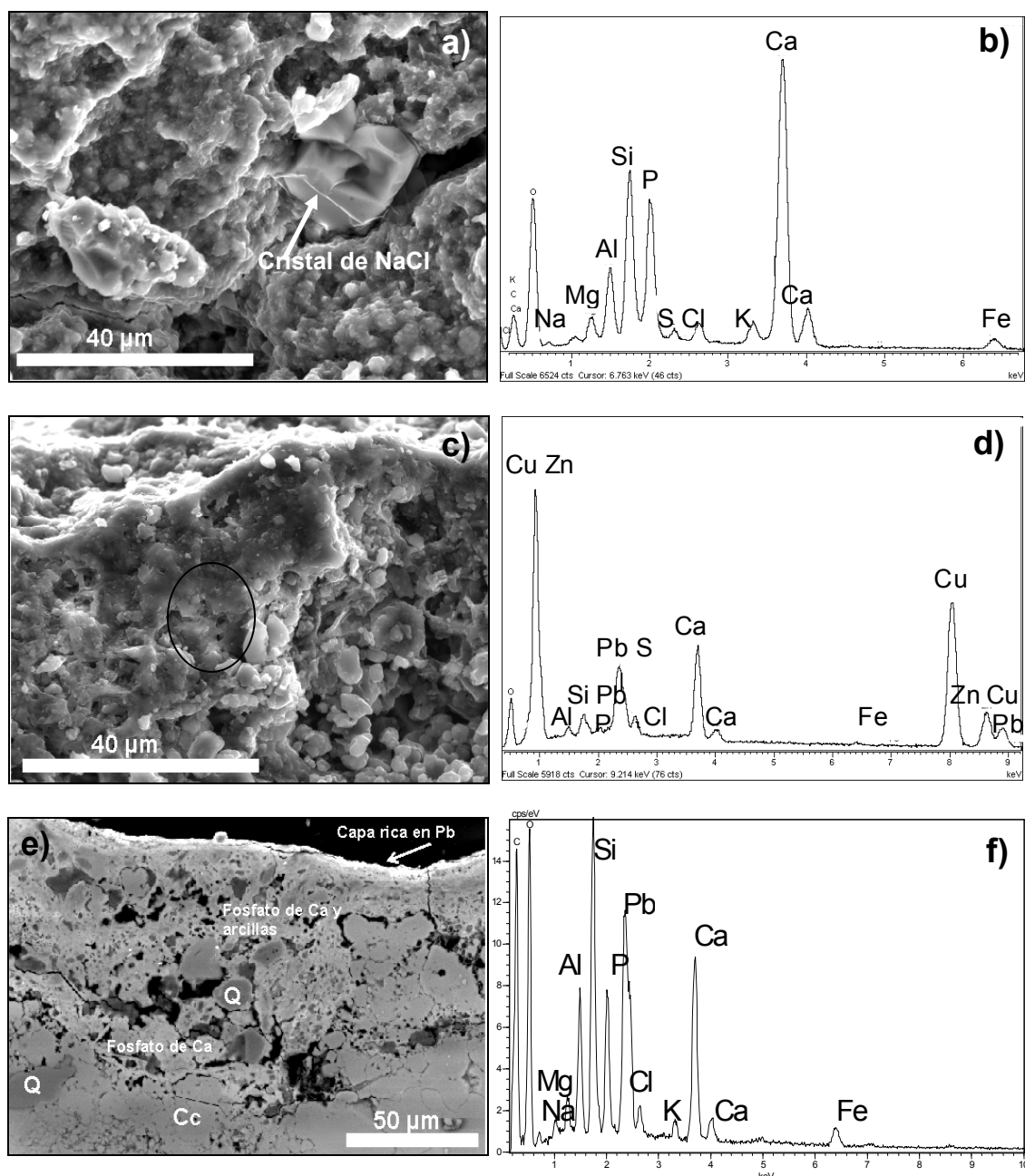


Fig. 151. a) Imagen SEM-SE de la pátina de la zona 5 (fachada exterior del *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid) donde se muestra un cristal de NaCl; b) espectro EDS general correspondiente a la imagen (a); c) imagen SEM-SE de la pátina de la zona 5 en la que se señala una pequeña zona en la que se han detectado Cu, Zn y Pb; d) espectro EDS correspondiente a la zona señalada en c); e) Imagen SEM-BSE en la que se muestra la fina capa rica en Pb que recubre en este punto la pátina; f) espectro EDS correspondiente a la capa externa rica en Pb. Cc: calcita, Q: cuarzo.

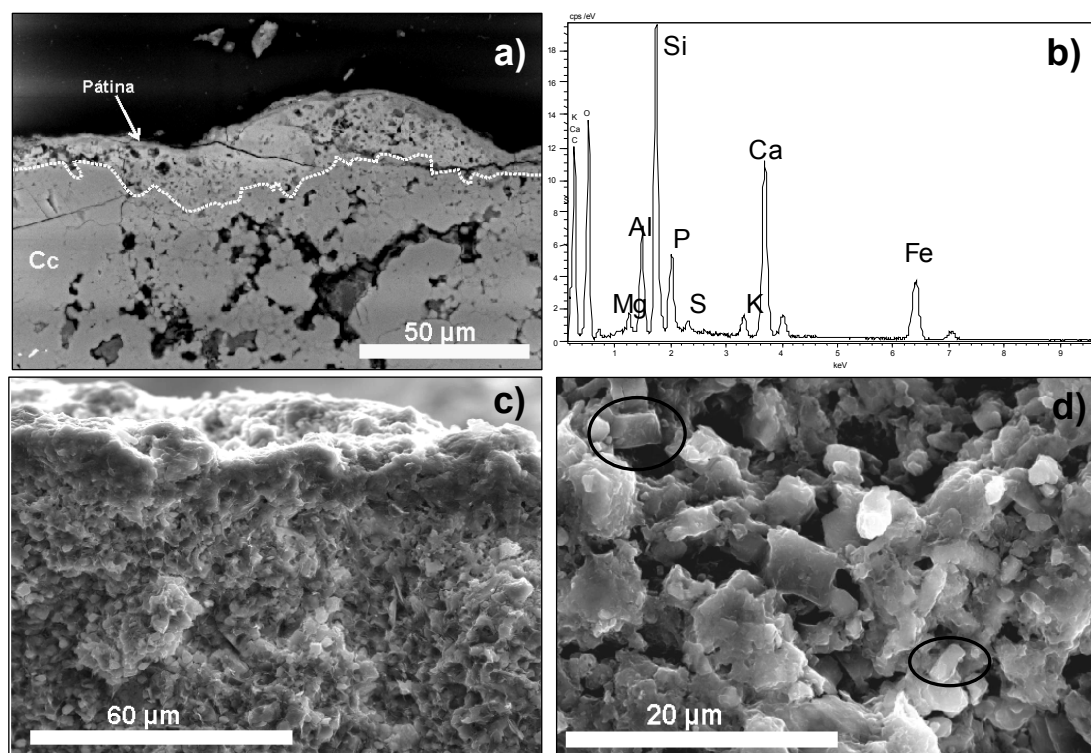


Fig. 152. a) Imagen SEM-BSE de la pátina de la zona de muestreo 11 del monasterio de Santa María de La Vid, donde se ha señalado el contacto entre pátina y sustrato; b) espectro EDS general correspondiente a la pátina de la imagen (a); c) Imagen SEM-SE de la muestra de la zona 11 en la que se aprecia en perfil un fragmento de pátina; d) Imagen SEM-SE de la pátina de la zona 11 en la que se aprecian los cristales de calcita de la superficie exterior.

En la muestra 16, que aunque procede del ábside también se encuentra sobre una caliza micrítica, se vuelve a observar una diferenciación en capas, encontrándose fosfato cálcico hacia el interior, y fosfato cálcico y arcillas en el exterior (Fig. 154 a). En algunos puntos del exterior de la pátina hay partículas de sulfato de Ba y óxidos de Fe y Ti; también presenta inclusiones de cuarzo entre las que se puede destacar un grano de cuarzo cuya sección es de 125  $\mu\text{m}$  (Fig. 154 b). La superficie es ligeramente rugosa y existen poros con cementación cristalina tipo drusy (Fig. 154 c). A veces estos cristales crecen alrededor de cristales de feldespato potásico (Fig. 154 d). Además, en estas muestras se observa la actividad de microorganismos en el sustrato, lo que está provocando la pérdida de la pátina en algunas áreas, ya que el sustrato calcáreo sobre el que se apoyan se ve deteriorado por esta actividad. Este proceso se produce dentro del sustrato pero no en el contacto sustrato-pátina (Fig. 155). Al igual que sucede sobre el sustrato micrítico, sobre la arenisca (zonas 13, 15 y 17) también se encuentra una pátina constituida por una sola capa rica en arcillas (Fig. 156).



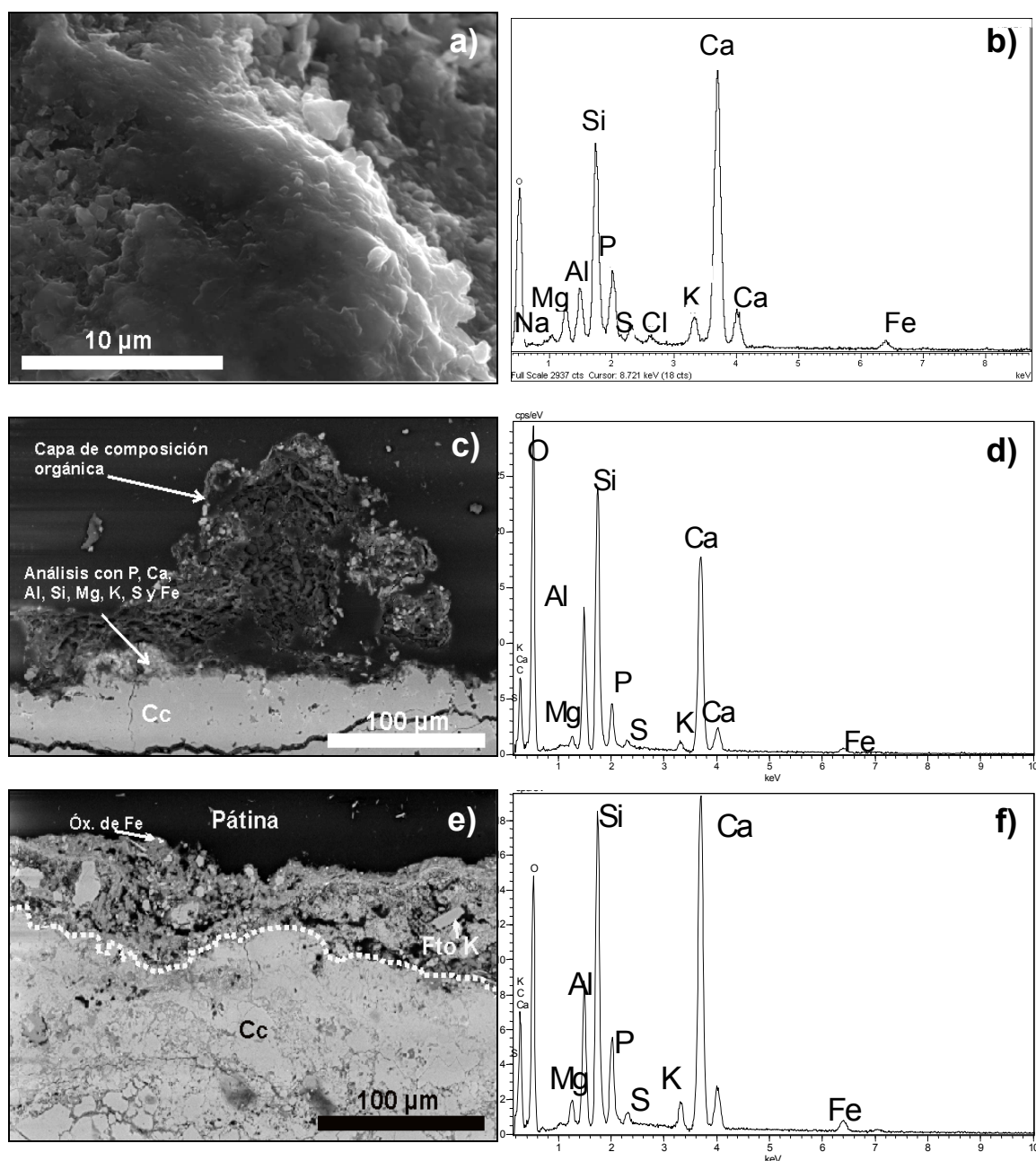


Fig. 153. a) Imagen SEM-SE de la pátina de la zona de muestreo 12 del monasterio de Santa María de La Vid, en la que se muestra su aspecto liso exterior; b) espectro EDS de la imagen a) en el que se aprecia la presencia de S; c) imagen SEM-BSE de una lámina delgada de la pátina de la zona 12 donde se aprecia la capa de composición orgánica que cubre algunas áreas; d) espectro EDS de la imagen c); e) imagen SEM-BSE de una lámina delgada de la pátina de la zona de muestreo 14, del monasterio de Santa María de La Vid, donde se aprecia la existencia de óxidos de Fe y de feldespato potásico; f) espectro EDS de la imagen e). Cc: calcita.

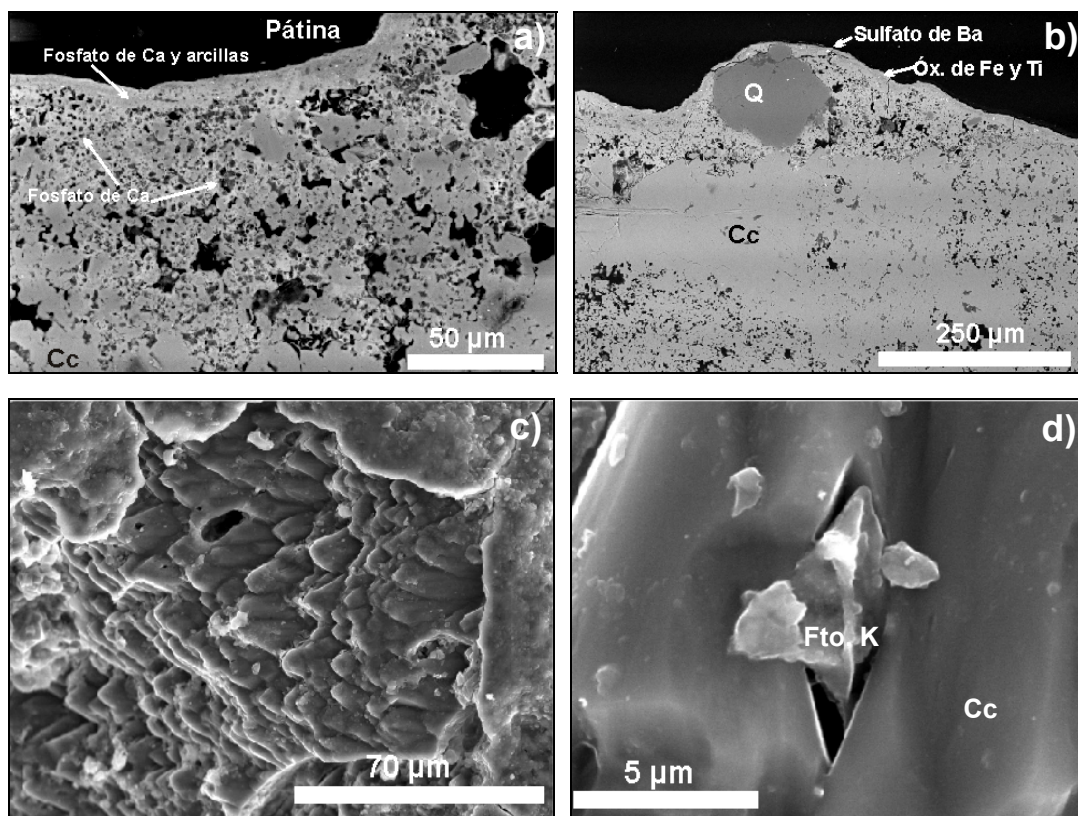


Fig. 154. a y b) Imágenes SEM-BSE de la pátina de la zona de muestro 16 del monasterio de Santa María de La Vid, en la que se observa la existencia de fosfato cálcico y arcillas en la zona exterior de la pátina y la presencia de partículas de fosfato cálcico en el interior de la misma; en b) se observa un cristal de cuarzo incluido en la pátina y pequeñas partículas de sulfato de Ba y óxidos de Fe y Mn; c) imagen SEM-SE de la superficie exterior de un fragmento de la zona 16 en la que se observa la cementación tipo drusy; d) detalle de los cristales de calcita (Cc) creciendo alrededor de un cristal de feldespato potásico (Fto. K).

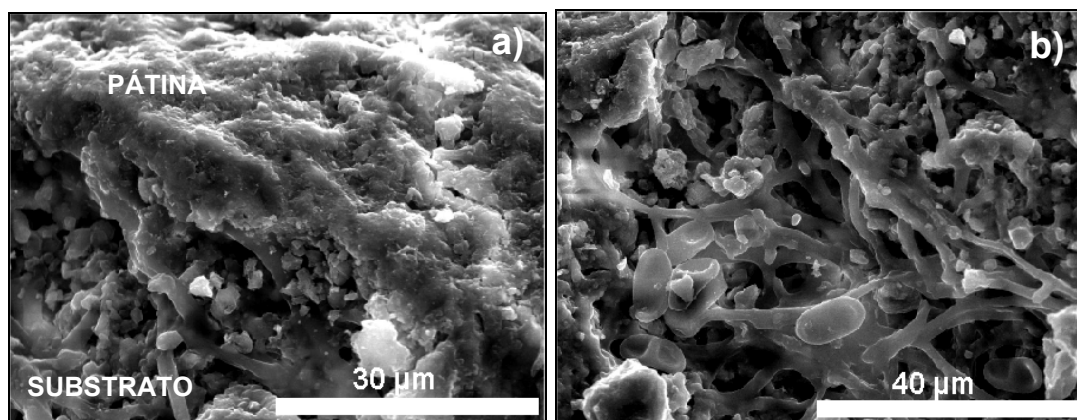


Fig. 155. a) Imagen SEM-SE de un fragmento de la muestra de la zona de muestreo 16 del monasterio de Santa María de La Vid, en la que se aprecia la colonización por microorganismos que afecta al sustrato; b) detalle de los microorganismos de la imagen a).



El aspecto exterior de estas pátinas es liso (Fig. 156 b) y en algunos casos, como en las muestras de la zona 15, se encuentran feldespatos potásicos como ocurría en la zona 14, y se detectan trazas de Cu y Zn de forma puntual en la superficie exterior. Incluso en la zona 17 se han encontrado, además de estos elementos, trazas de Pb, Cr, Ni y Mn (Fig. 157). Además, en las muestras de las zonas 15 y 17 también se detectan trazas de Ti. Tomando un análisis EDS representativo de cada una de las zonas (tabla 57) se observa cómo sus concentraciones son muy similares a las de las zonas 3, 4, 5 y 6. Sin embargo, si estos datos se comparan con un análisis tomado en la zona de muestreo 21, es decir en el claustro, se observa cómo la cantidad de P se reduce drásticamente. Las pátinas del claustro no superan los 50  $\mu\text{m}$  de espesor y están constituidas por calcita y minerales de la arcilla entre los que se encuentra algún óxido de Fe (Fig. 158). Al examinar las muestras de la zona 21 en lámina delgada se observa cómo existe una variación en la distribución de algunos elementos de la zona externa a la zona interna de la pátina; de este modo en la figura 159 se aprecia como el contenido en Al, Si y Fe, propios de arcillas y óxidos de Fe, son más abundantes en el exterior, mientras que el interior es más rico en Ca. También es posible observar partículas de óxido de Ti y además se aprecian arcillas entre los cristales de calcita.

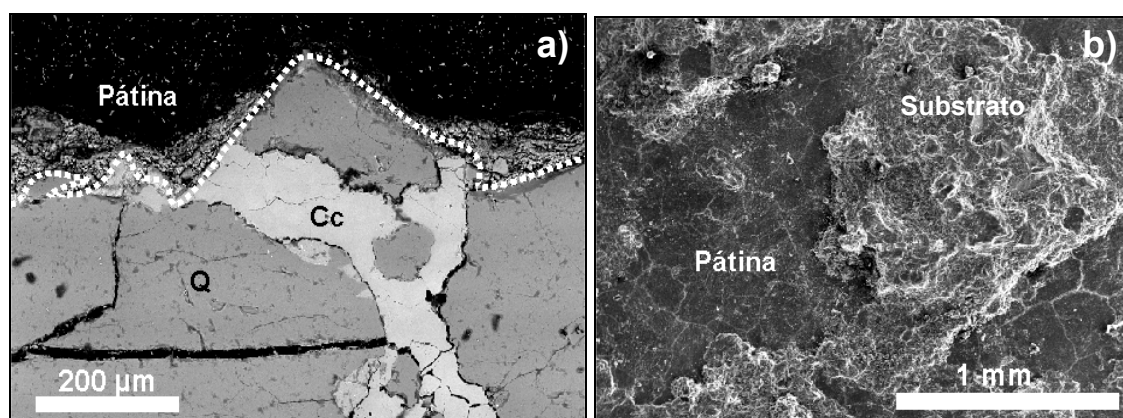


Fig. 156. a) Imagen SEM-BSE de una lámina delgada de la muestra de la zona 13 en la que se ha señalado el contacto entre pátina y substrato con una línea blanca discontinua; b) imagen SEM-SE de un fragmento de la zona 15 en la que se aprecia la superficie exterior lisa de la pátina.

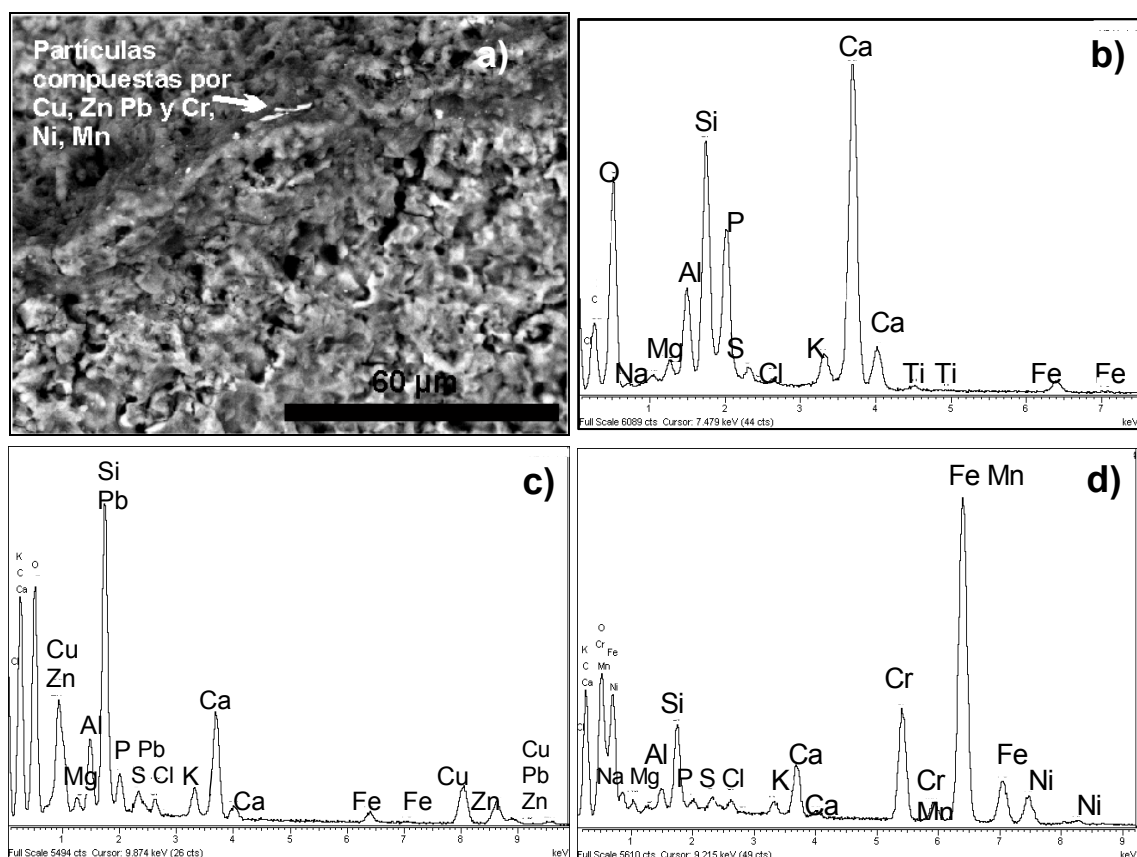


Fig. 157. a) Imagen SEM-BSE del perfil de un fragmento de la pátina de la zona 17 del monasterio de Santa María de La Vid (Burgos), en la que se aprecia las dimensiones de las partículas ricas en Pb, Cr, Mn y Ni; b) espectro EDS general de la imagen mostrando los elementos constituyentes de la pátina; c) y d) espectros EDS correspondientes a las partículas señaladas en a).

Tabla 57. Resultados de los análisis EDS llevados a cabo en pátinas de las zonas de muestreo 11, 12, 14, 16, 17 y 21 del monasterio de Santa María de La Vid (Burgos).

| Análisis EDS (wt %)            | Zona 11 | Zona 12 | Zona 14 | Zona 16 | Zona 15 | Zona 17 | Zona 21  |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
|                                | S. XVI  |         |         |         |         |         | S. XVIII |
| Na <sub>2</sub> O              | -       | 0,95    | -       | 0,23    | 0,32    | 0,37    | 0,66     |
| MgO                            | 0,90    | 5,00    | 0,95    | 1,19    | 0,98    | 0,96    | 0,87     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,38    | 6,72    | 8,77    | 6,13    | 5,42    | 4,08    | 6,36     |
| SiO <sub>2</sub>               | 30,74   | 27,97   | 22,48   | 21,33   | 17,91   | 11,48   | 13,59    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 7,69    | 12,32   | 8,20    | 7,00    | 7,85    | 9,07    | 1,84     |
| SO <sub>3</sub>                | 1,25    | 3,34    | 1,61    | 0,95    | 0,80    | 0,99    | 0,41     |
| K <sub>2</sub> O               | 1,36    | 2,75    | 1,24    | 1,54    | 1,26    | 1,08    | 1,46     |
| CaO                            | 15,00   | 37,54   | 26,13   | 12,95   | 13,38   | 15,15   | 15,17    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,51    | 2,72    | 3,27    | 2,30    | 2,21    | 1,21    | 2,37     |

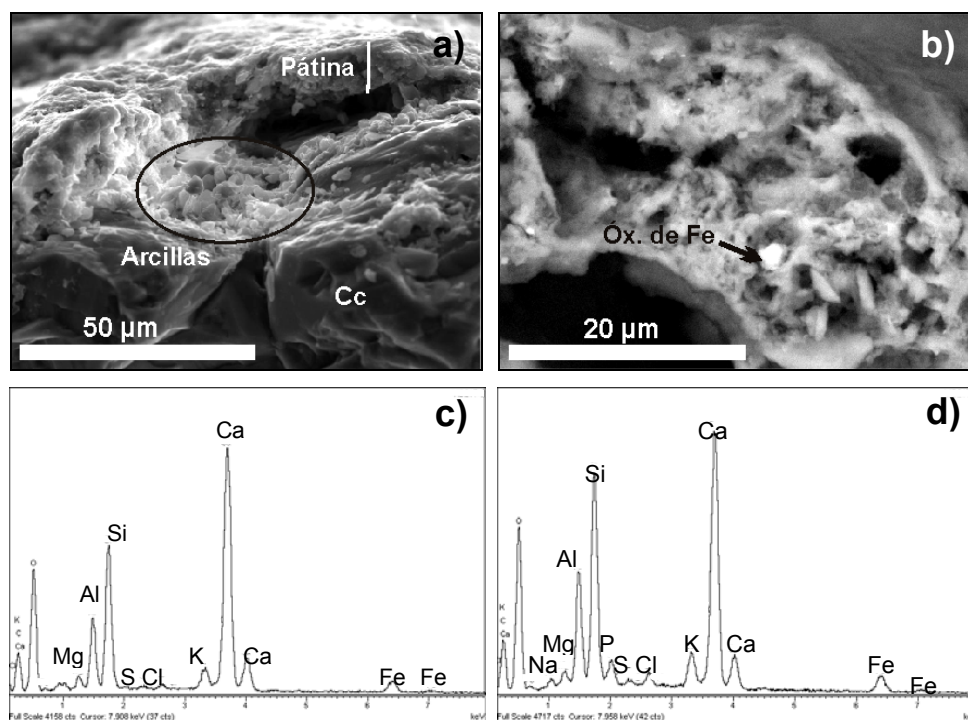


Fig. 158. a) Imagen SEM-SE de un fragmento de la muestra de la zona 21 en la que se aprecia el escaso espesor de la pátina, y las arcillas sobre cristales de calcita; b) Imagen SEM-BSE de un fragmento de la muestra de la zona 21 en la que se aprecia varias partículas entre ellas un óxido de Fe; c) y d) espectros EDS correspondientes a las arcillas señaladas en a) y al conjunto de la imagen b).

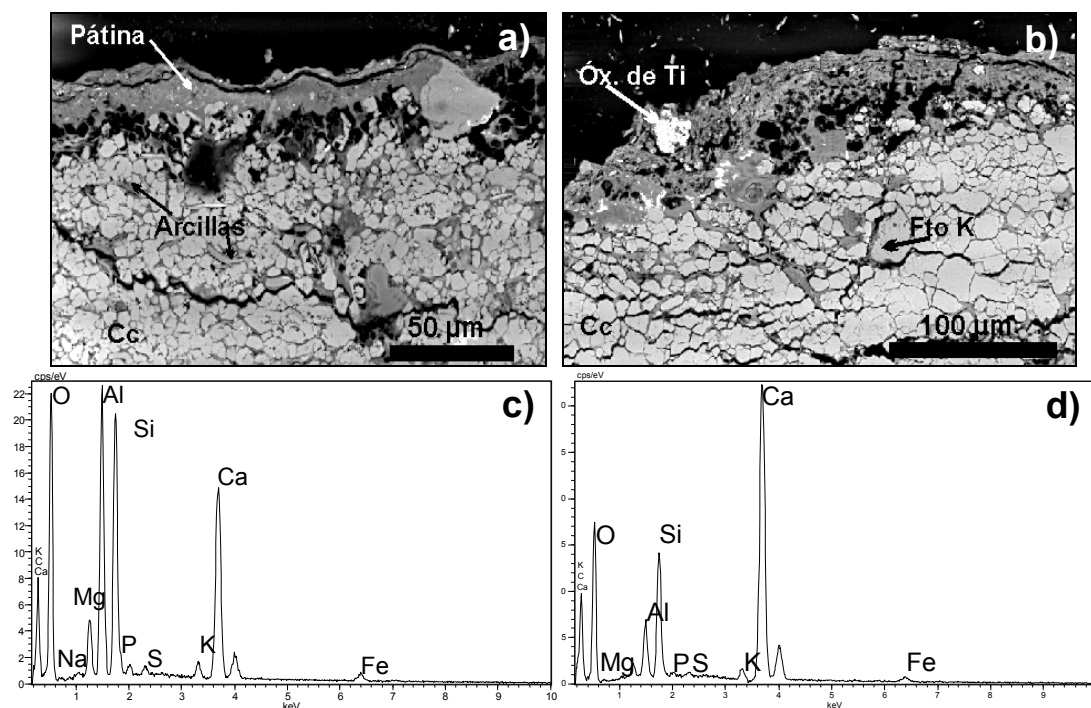


Fig. 159. a) y b) Imágenes SEM-BSE de una lámina delgada de la muestra de la zona 21 en la que se aprecia el escaso espesor de la pátina y las arcillas tanto en la pátina como entre los cristales de calcita del sustrato, en b) se observa la presencia de óxido de Ti c) y d) espectros EDS correspondientes a la zona exterior de la pátina (c) y a la zona interior de la misma (d) en la que parece que la concentración de Ca es mayor.

Si se observan las muestras de la zona 22 en lámina delgada se observa cómo la pátina, de características similares a la de la zona 21, ha penetrado rellenando porosidad previa (Fig. 160 a). En algunos puntos, además de óxidos de Ti, se observa sulfato de Ba (Fig. 160 b), e igualmente se observa un aumento de la concentración de Ca hacia el interior de la pátina. Al observarse en fragmento se distinguen diversos granos que constituyen la pátina como granos de cuarzo, calcita y arcillas y sulfato de Ba (Fig. 161 a), e incluso son distinguibles partículas, de apenas 1  $\mu\text{m}$ , ricas en Sr (Fig. 161 b). Las muestras de la zona 23 presentan unas características similares a las demás muestras del claustro, con un ligero enriquecimiento en P en la zona interior de la pátina en el contacto con el substrato, tal y como se refleja en el análisis EDS de la figura 162. Por otra parte, en la superficie externa se detectan una serie de puntos sobre los que hay depositado una mezcla de yeso y arcillas (Fig. 162 c y d) que muy probablemente se deba a algún tipo de contaminación procedente de reparaciones efectuadas en zonas superiores a donde se localizaba la pátina.

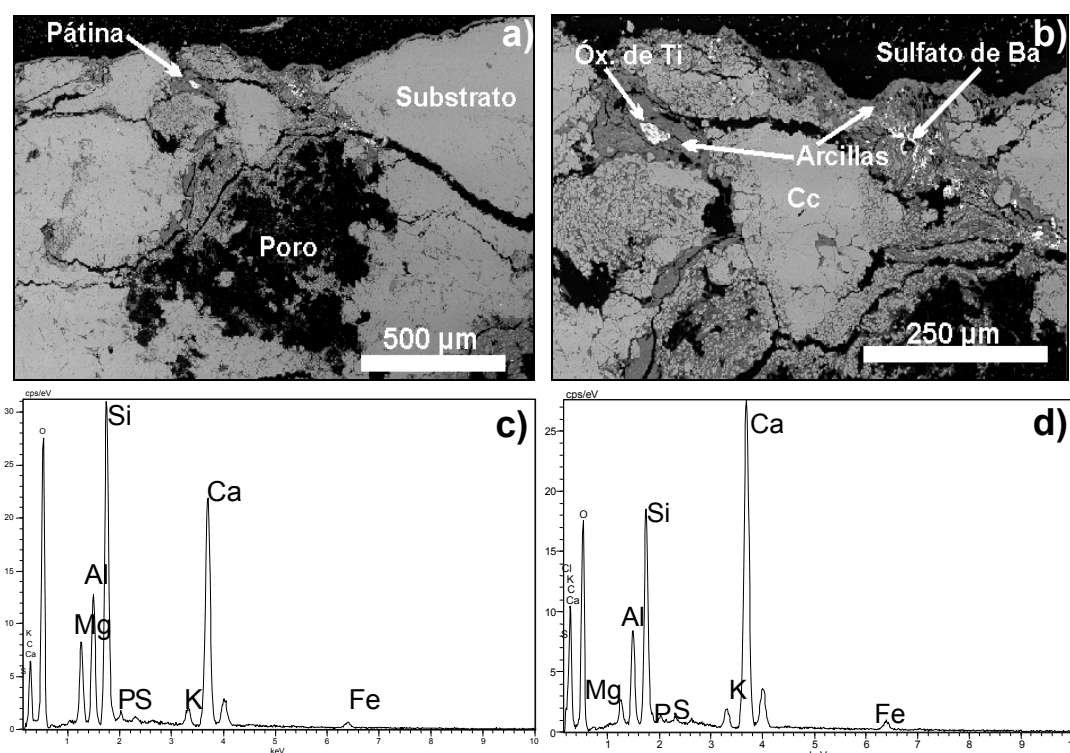


Fig. 160. a) y b) Imágenes SEM-BSE de una lámina delgada de la pátina de la zona 22, claustro del monasterio de Santa María de La Vid, en la que se observa cómo la pátina penetra rellenando parcialmente la porosidad previa, en b) se observa la presencia de óxido de Ti y de sulfato de Ba c) y d) espectros EDS correspondientes a la zona exterior de la pátina (c) y a la zona interior de la misma (d) en la que parece que la concentración de Ca es mayor.

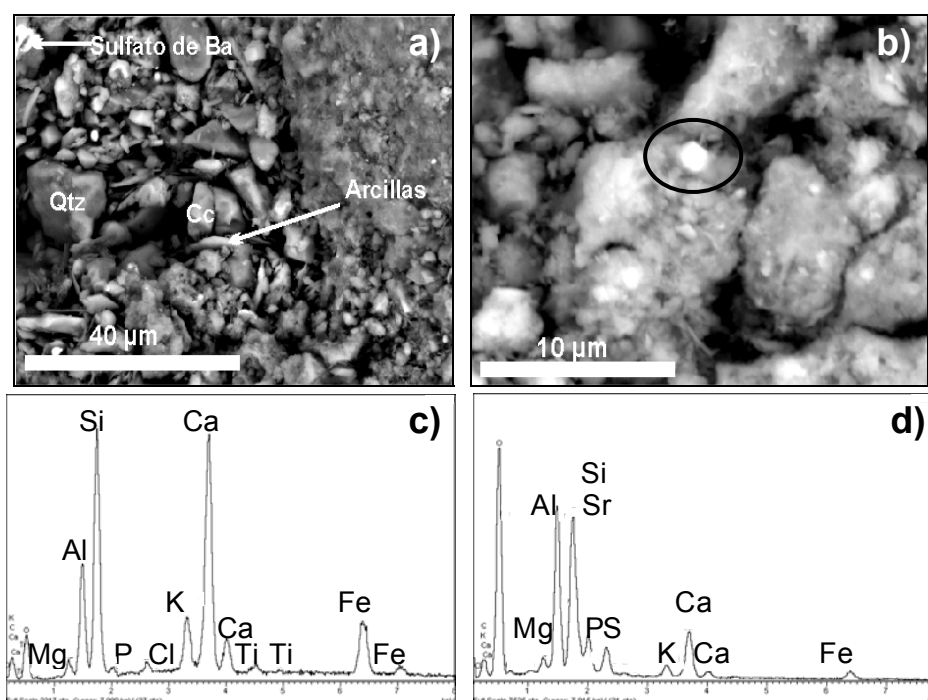


Fig. 161. a) y b) Imágenes SEM-BSE de un fragmento de la muestra de la zona 22 en la que se observan partículas de cuarzo, calcita y arcillas y en b) una partícula rica en Sr; c) y d) espectros EDS correspondientes a un análisis general de la imagen a) y d) de la partícula de Sr, el reducido tamaño de esta partícula provoca que también se recoja la composición elemental de los elementos que la rodean.

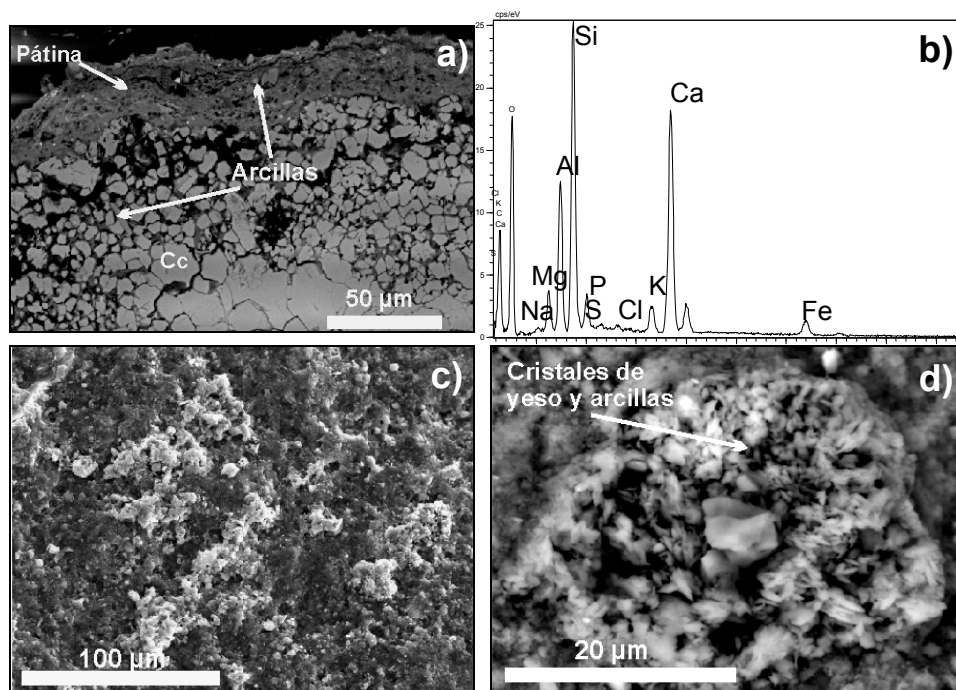


Fig. 162. a) Imagen SEM-BSE de un fragmento de la pátina de la zona 23, en la que se observa la pátina y el contacto con la caliza micrítica b) espectros EDS correspondientes a un análisis de la zona interna de la pátina con cierta cantidad de P; c) imagen SEM-SE de la superficie de la pátina donde se pueden observar las zonas claras constituidas por cristales de yeso y arcillas; d) imagen SEM-SE en detalle de una de las zonas claras mostradas en c).

En la tabla 58 se muestran los resultados de los análisis EDS representativos de las pátinas encontradas en el claustro, realizados en distintas zonas de la pátina, tanto en el interior como en la zona media o el exterior. Se aprecia cómo la distribución de Si, Al y Ca no sigue una tendencia clara hacia el interior o el exterior. Las cantidades de P son muy pequeñas ya que incluso la zona más rica en P correspondiente a la zona interna de la pátina de la zona 23 sólo alcanza un valor de 2,85% lo que es muy bajo si se compara con el resto de muestras analizadas en otros puntos del monasterio no pertenecientes al claustro. Lo más destacable en comparación con el resto de muestras tomadas en el monasterio de Santa María de La Vid es el incremento en las cantidades de Al, lo que es indicativo de la mayor proporción de arcillas que presentan estas muestras. Las cantidades de Fe en la muestra 23 son ligeramente mayores.

Tabla 58. Resultados de los análisis EDS llevados a cabo en pátinas de la zona 21, 22 y 23, claustro del monasterio de Santa María de La Vid.

| Análisis EDS (wt %)            | Zona 21 interior pátina | Zona 21 exterior pátina | Zona 22 exterior pátina | Zona 22 interior pátina | Zona 23 interior pátina | Zona 23 medio pátina | Zona 23 exterior pátina |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| S. XVIII                       |                         |                         |                         |                         |                         |                      |                         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,32                    | 0,22                    | -                       | -                       | 0,09                    | -                    | -                       |
| MgO                            | 2,28                    | 0,76                    | 3,53                    | 0,90                    | 1,34                    | 1,49                 | 1,07                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,39                   | 5,18                    | 8,85                    | 5,97                    | 9,25                    | 14,40                | 12,02                   |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,78                   | 13,28                   | 27,01                   | 16,32                   | 23,61                   | 25,88                | 27,60                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,03                    | 0,56                    | 1,04                    | 0,62                    | 2,85                    | 1,96                 | 0,51                    |
| SO <sub>3</sub>                | 1,18                    | 0,87                    | 0,76                    | 0,56                    | 0,33                    | -                    | -                       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,73                    | 0,56                    | 0,87                    | 0,75                    | 1,26                    | 1,90                 | 1,73                    |
| CaO                            | 15,95                   | 33,25                   | 20,63                   | 27,89                   | 18,36                   | 14,49                | 15,46                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,13                    | 1,89                    | 1,76                    | 2,46                    | 4,59                    | 4,28                 | 5,00                    |

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 59-61. En la tabla 59 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar mientras que en las tablas 60 y 61 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S) para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos.

Se detecta un aumento general de Si, P, K, Ti, Mn, Fe, Zn y Sr en la pátina con respecto al sustrato, e incluso no solo un aumento sino la aparición de elementos como K, Ti y Mn que no se encontraban en algunos de los sustratos. El Pb aparece solo en tres muestras y de forma muy escasa, coincidiendo sólo con los resultados obtenidos



mediante los análisis EDS, en una de las muestras, la de la entrada al *cuarto nuevo*. Así en la muestra de la zona 5 se ha detectado la presencia de Pb en lámina delgada (Fig. 151) pero no se ha detectado con EDXRF; lo mismo sucede en la zona 17, mientras que en la zona 15 se detecta Pb con EDXRF, lo que demuestra la elevada dispersión de este elemento. Igualmente sucede con el Cu y el Zn; mientras que con la técnica EDXRF se detecta un ligero enriquecimiento en Cu y en Zn en casi todas las muestras, e incluso a veces un aumento de Zn considerable, en lámina delgada sólo se detecta la presencia de Cu en las muestras de las zonas 5 y 14, y de Zn en las muestras de las zonas 1, 5 y 14. Se observa que las muestras del claustro son las más pobres en fósforo mientras que la más rica en fósforo es la muestra procedente del *cuarto nuevo* (3) aunque no la procedente de la entrada al *cuarto nuevo* como cabría esperar después de las observaciones realizadas con microscopía. Esto es fácilmente explicable si se entiende que la muestra de la zona 3 estaba compuesta de una sola capa rica en P mientras que las de la entrada al cuarto nuevo estaban compuestas por hasta 4 capas, unas más ricas en P que otras, por lo que las posibilidades de analizar una zona rica en P disminuyen. También es destacable cómo las muestras de las zonas 12 y 13 presentan menos P de lo esperado tras observar sus análisis EDS, lo cual es debido a que se pudo analizar una zona rica en yeso, como es el caso de la pátina de la zona 13 en la que el contenido en S aumenta considerablemente, y que confirma lo observado en la figura 139 b, o una zona cubierta por materia de origen orgánico como ocurría en la zona 12. Es destacable el considerable aumento del Fe, sobre todo en la muestra 23 del claustro (Fig. 163).

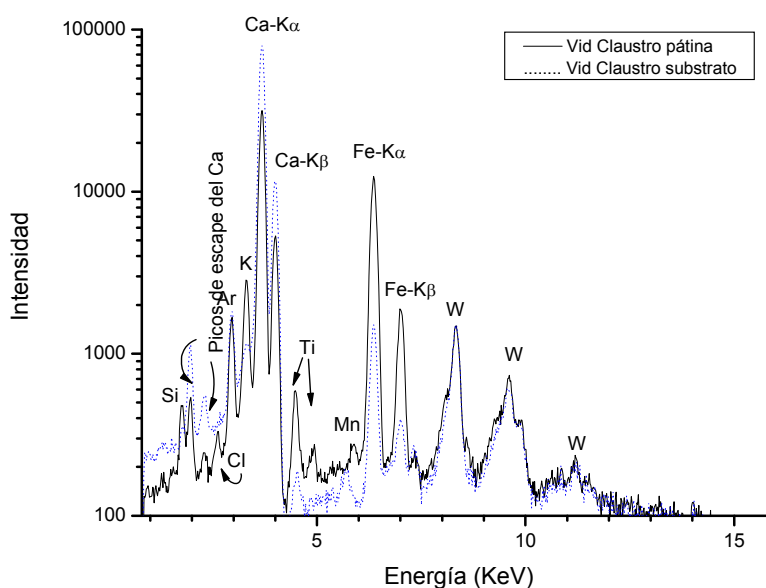


Fig. 163. Espectro EDXRF de la pátina del claustro del monasterio de Santa María de La Vid.

Las medidas obtenidas mediante la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección del Ca en todas las muestras. Se detecta Sr en las muestras de la zona 1 pero no en la zona 2, a pesar de corresponder las dos a la entrada al *cuarto nuevo*, y en las muestras de las zonas 14-17 y 21-23. En las muestras del claustro (21-23), además de Sr y Ca, se detecta Fe, Ti y Ba (Fig. 164).

Tabla 59. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras del monasterio de Santa María de La Vid.

|    | BU-VI-01-S | BU-VI-01-P | BU-VI-03-S | BU-VI-03-P | BU-VI-05-S | BU-VI-05-P | BU-VI-12-S | BU-VI-12-P |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Si | 246        | 1978       | 386        | 1224       | 386        | 932        | 274        | 1715       |
| P  | 443        | 1262       | 338        | 2800       | 338        | 1084       | 272        | 603        |
| S  | 13792      | 2931       | 337        | 1102       | 337        | 501        | 227        | 436        |
| Cl | 153        | 466        | 203        | 690        | 203        | 1001       | 383        | 109        |
| K  | 0          | 6293       | 0          | 5771       | 0          | 4547       | 0          | 3138       |
| Ca | 501121     | 278536     | 653447     | 392347     | 653447     | 333356     | 686172     | 327542     |
| Ti | 0          | 1510       | 146        | 1523       | 146        | 1027       | 92         | 1028       |
| Mn | 0          | 1958       | 0          | 1805       | 0          | 860        | 0          | 836        |
| Fe | 658        | 64100      | 2648       | 47796      | 2648       | 30180      | 394        | 21546      |
| Cu | 0          | 104        | 0          | 37         | 0          | 65         | 0          | 2          |
| Zn | 0          | 1479       | 73         | 3085       | 73         | 573        | 0          | 828        |
| Sr | 461        | 716        | 129        | 413        | 129        | 245        | 195        | 239        |
| Pb | 0          | 123        | 0          | 126        | 0          | 0          | 0          | 17         |

|    | BU-VI-13-S | BU-VI-13-P | BU-VI-14-S | BU-VI-14-P | BU-VI-15-S | BU-VI-15-P | BU-VI-17-S | BU-VI-17-P |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Si | 274        | 594        | 274        | 1334       | 274        | 1643       | 274        | 1727       |
| P  | 272        | 323        | 272        | 1463       | 272        | 1786       | 272        | 1963       |
| S  | 227        | 14556      | 227        | 522        | 227        | 418        | 227        | 1126       |
| Cl | 383        | 94         | 383        | 169        | 383        | 0          | 383        | 190        |
| K  | 0          | 4409       | 0          | 6219       | 0          | 7634       | 0          | 5910       |
| Ca | 686172     | 218843     | 686172     | 360477     | 686172     | 305972     | 686172     | 247336     |
| Ti | 92         | 692        | 92         | 1337       | 92         | 3878       | 92         | 1191       |
| Mn | 0          | 206        | 0          | 1609       | 0          | 1928       | 0          | 1602       |
| Fe | 394        | 26282      | 394        | 47459      | 394        | 56378      | 394        | 35484      |
| Cu | 0          | 186        | 0          | 261        | 0          | 0          | 0          | 425        |
| Zn | 0          | 604        | 0          | 2540       | 0          | 1082       | 0          | 1244       |
| Sr | 195        | 140        | 195        | 444        | 195        | 387        | 195        | 228        |
| Pb | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 160        | 0          | 0          |

|    | BU-VI-21-S | BU-VI-21-P | BU-VI-23-S | BU-VI-23-P |
|----|------------|------------|------------|------------|
| Si | 529        | 1771       | 529        | 2053       |
| P  | 204        | 236        | 204        | 124        |
| S  | 1224       | 175        | 1224       | 114        |
| Cl | 230        | 218        | 230        | 720        |
| K  | 0          | 7018       | 0          | 15087      |
| Ca | 587984     | 353840     | 587984     | 230841     |
| Ti | 449        | 3431       | 449        | 3336       |
| Mn | 6          | 429        | 6          | 802        |
| Fe | 13108      | 63297      | 13108      | 118329     |
| Cu | 0          | 0          | 0          | 43         |
| Zn | 19         | 437        | 19         | 567        |
| Sr | 114        | 256        | 114        | 215        |
| Pb | 0          | 0          | 0          | 0          |



Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en todas las muestras. Destacar que en las muestras del claustro fue donde la señal de P fue la más baja. Señalar además que en muchas de las muestras (1,3,5,6,13,14,17,21,23) en el análisis del primer pulso de láser no se detectaba P pero en los siguientes pulsos que profundizaban en la muestra si se detectaba este elemento químico (Fig. 165).

Tabla 60. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras del monasterio de Santa María de La Vid.

|    | BU-VI-01-P | BU-VI03-P | BU-VI-05-P | BU-VI-12-P | BU-VI-13-P | BU-VI-14-P | BU-VI-15-P | BU-VI-17-P |
|----|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Si | 7.10E-03   | 3.12E-03  | 2.80E-03   | 5.24E-03   | 2.71E-03   | 3.70E-03   | 5.37E-03   | 6.98E-03   |
| P  | 4.53E-03   | 7.14E-03  | 3.25E-03   | 1.84E-03   | 1.48E-03   | 4.06E-03   | 5.84E-03   | 7.94E-03   |
| S  | 1.05E-02   | 2.81E-03  | 1.50E-03   | 1.33E-03   | 6.65E-02   | 1.45E-03   | 1.37E-03   | 4.55E-03   |
| Cl | 1.67E-03   | 1.76E-03  | 3.00E-03   | 3.33E-04   | 4.30E-04   | 4.69E-04   | 0.00E+00   | 7.68E-04   |
| K  | 2.26E-02   | 1.47E-02  | 1.36E-02   | 9.58E-03   | 2.01E-02   | 1.73E-02   | 2.49E-02   | 2.39E-02   |
| Ca | 1.00E+00   | 1.00E+00  | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   |
| Ti | 5.42E-03   | 3.88E-03  | 3.08E-03   | 3.14E-03   | 3.16E-03   | 3.71E-03   | 1.27E-02   | 4.82E-03   |
| Mn | 7.03E-03   | 4.60E-03  | 2.58E-03   | 2.55E-03   | 9.41E-04   | 4.46E-03   | 6.30E-03   | 6.48E-03   |
| Fe | 2.30E-01   | 1.22E-01  | 9.05E-02   | 6.58E-02   | 1.20E-01   | 1.32E-01   | 1.84E-01   | 1.43E-01   |
| Cu | 3.73E-04   | 9.43E-05  | 1.95E-04   | 6.11E-06   | 8.50E-04   | 7.24E-04   | 0.00E+00   | 1.72E-03   |
| Zn | 5.31E-03   | 7.86E-03  | 1.72E-03   | 2.53E-03   | 2.76E-03   | 7.05E-03   | 3.54E-03   | 5.03E-03   |
| Sr | 2.57E-03   | 1.05E-03  | 7.35E-04   | 7.30E-04   | 6.40E-04   | 1.23E-03   | 1.26E-03   | 9.22E-04   |
| Pb | 4.42E-04   | 3.21E-04  | 0.00E+00   | 5.19E-05   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 5.23E-04   | 0.00E+00   |

|    | BU-VI-21-P | BU-VI-23-P | BU-VI-01-S | BU-VI03-S | BU-VI-05-S | BU-VI-12-S | BU-VI-13-S | BU-VI-14-S |
|----|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| Si | 5.01E-03   | 8.89E-03   | 4.91E-04   | 5.91E-04  | 5.91E-04   | 3.99E-04   | 3.99E-04   | 3.99E-04   |
| P  | 6.67E-04   | 5.37E-04   | 8.84E-04   | 5.17E-04  | 5.17E-04   | 3.96E-04   | 3.96E-04   | 3.96E-04   |
| S  | 4.95E-04   | 4.94E-04   | 2.75E-02   | 5.16E-04  | 5.16E-04   | 3.31E-04   | 3.31E-04   | 3.31E-04   |
| Cl | 6.16E-04   | 3.12E-03   | 3.05E-04   | 3.11E-04  | 3.11E-04   | 5.58E-04   | 5.58E-04   | 5.58E-04   |
| K  | 1.98E-02   | 6.54E-02   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Ca | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00  | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   |
| Ti | 9.70E-03   | 1.45E-02   | 0.00E+00   | 2.23E-04  | 2.23E-04   | 1.34E-04   | 1.34E-04   | 1.34E-04   |
| Mn | 1.21E-03   | 3.47E-03   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Fe | 1.79E-01   | 5.13E-01   | 1.31E-03   | 4.05E-03  | 4.05E-03   | 5.74E-04   | 5.74E-04   | 5.74E-04   |
| Cu | 0.00E+00   | 1.86E-04   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Zn | 1.24E-03   | 2.46E-03   | 0.00E+00   | 1.12E-04  | 1.12E-04   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Sr | 7.23E-04   | 9.31E-04   | 9.20E-04   | 1.97E-04  | 1.97E-04   | 2.84E-04   | 2.84E-04   | 2.84E-04   |
| Pb | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |

|    | BU-VI-15-S | BU-VI-17-S | BU-VI-21-S | BU-VI-23-S |
|----|------------|------------|------------|------------|
| Si | 3.99E-04   | 3.99E-04   | 9.00E-04   | 9.00E-04   |
| P  | 3.96E-04   | 3.96E-04   | 3.47E-04   | 3.47E-04   |
| S  | 3.31E-04   | 3.31E-04   | 2.08E-03   | 2.08E-03   |
| Cl | 5.58E-04   | 5.58E-04   | 3.91E-04   | 3.91E-04   |
| K  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Ca | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00   |
| Ti | 1.34E-04   | 1.34E-04   | 7.64E-04   | 7.64E-04   |
| Mn | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 1.02E-05   | 1.02E-05   |
| Fe | 5.74E-04   | 5.74E-04   | 2.23E-02   | 2.23E-02   |
| Cu | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |
| Zn | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 3.23E-05   | 3.23E-05   |
| Sr | 2.84E-04   | 2.84E-04   | 1.94E-04   | 1.94E-04   |
| Pb | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00   |

Tabla 61. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras del monasterio de Santa María de La Vid.

|    | BU-VI-14-<br>P-S | BU-VI-15-<br>P-S | BU-VI-17-<br>P-S | BU-VI-21-<br>P-S | BU-VI-23-<br>P-S |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Si | 3.30E-03         | 4.97E-03         | 6.58E-03         | 4.11E-03         | 7.99E-03         |
| P  | 3.66E-03         | 5.44E-03         | 7.54E-03         | 3.20E-04         | 1.90E-04         |
| S  | 1.12E-03         | 1.04E-03         | 4.22E-03         | -1.59E-03        | -1.59E-03        |
| Cl | -8.93E-05        | -5.58E-04        | 2.10E-04         | 2.25E-04         | 2.73E-03         |
| K  | 1.73E-02         | 2.49E-02         | 2.39E-02         | 1.98E-02         | 6.54E-02         |
| Ca | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         |
| Ti | 3.57E-03         | 1.25E-02         | 4.68E-03         | 8.93E-03         | 1.37E-02         |
| Mn | 4.46E-03         | 6.30E-03         | 6.48E-03         | 1.20E-03         | 3.46E-03         |
| Fe | 1.31E-01         | 1.84E-01         | 1.43E-01         | 1.57E-01         | 4.90E-01         |
| Cu | 7.24E-04         | 0.00E+00         | 1.72E-03         | 0.00E+00         | 1.86E-04         |
| Zn | 7.05E-03         | 3.54E-03         | 5.03E-03         | 1.20E-03         | 2.42E-03         |
| Sr | 9.48E-04         | 9.81E-04         | 6.38E-04         | 5.30E-04         | 7.37E-04         |
| Pb | 0.00E+00         | 5.23E-04         | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         |

|    | BU-VI-01-<br>P-S | BU-VI-03-<br>P-S | BU-VI-05-<br>P-S | BU-VI-12-<br>P-S | BU-VI-13-<br>P-S |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Si | 6.61E-03         | 2.53E-03         | 2.21E-03         | 4.84E-03         | 2.31E-03         |
| P  | 3.65E-03         | 6.62E-03         | 2.73E-03         | 1.44E-03         | 1.08E-03         |
| S  | -1.70E-02        | 2.29E-03         | 9.87E-04         | 1.00E-03         | 6.62E-02         |
| Cl | 1.37E-03         | 1.45E-03         | 2.69E-03         | -2.25E-04        | -1.29E-04        |
| K  | 2.26E-02         | 1.47E-02         | 1.36E-02         | 9.58E-03         | 2.01E-02         |
| Ca | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 0.00E+00         |
| Ti | 5.42E-03         | 3.66E-03         | 2.86E-03         | 3.00E-03         | 3.03E-03         |
| Mn | 7.03E-03         | 4.60E-03         | 2.58E-03         | 2.55E-03         | 9.41E-04         |
| Fe | 2.29E-01         | 1.18E-01         | 8.65E-02         | 6.52E-02         | 1.20E-01         |
| Cu | 3.73E-04         | 9.43E-05         | 1.95E-04         | 6.11E-06         | 8.50E-04         |
| Zn | 5.31E-03         | 7.75E-03         | 1.61E-03         | 2.53E-03         | 2.76E-03         |
| Sr | 1.65E-03         | 8.55E-04         | 5.38E-04         | 4.45E-04         | 3.56E-04         |
| Pb | 4.42E-04         | 3.21E-04         | 0.00E+00         | 5.19E-05         | 0.00E+00         |

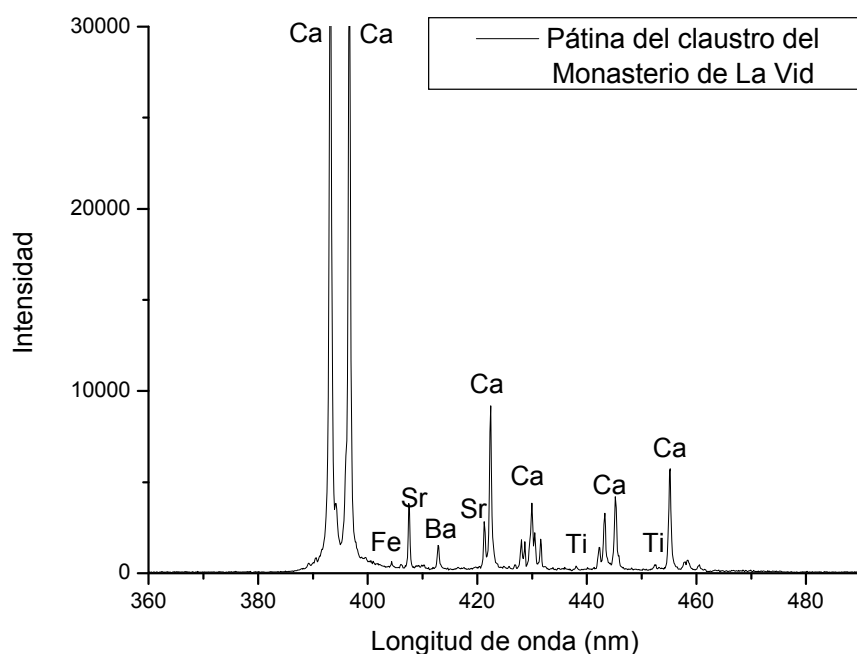


Figura 164. Análisis LIBS de la pátina del claustro del monasterio de Santa María de La Vid. Centro 430 nm.

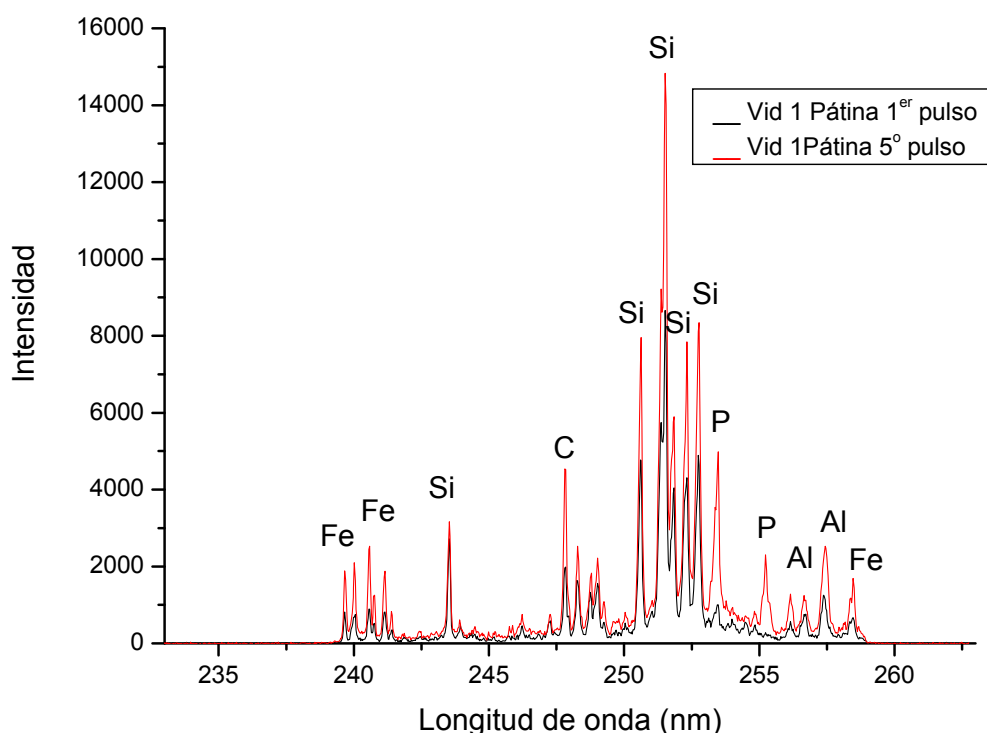


Figura 165. Análisis LIBS de la pátina de la entrada al *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid. Centro 250 nm.

En las tablas 62 y 63 se muestran los resultados del análisis de las pátinas mediante cromatografía iónica. Como se puede apreciar en las tablas de resultados se ha recuperado una mayor concentración de fosfatos en las pátinas de las zonas 2 y 16, seguidas de las zonas 3 y 15. Las zonas con menor presencia de fosfatos corresponden a las del claustro. La concentración de sulfatos es parecida, con la excepción de las zonas 2, 14 y 15, donde el contenido es mayor. La mayor concentración de oxalatos se presenta en la zona 14 y en el claustro, coincidiendo con la menor proporción de fosfatos. En cuanto a los cationes se observa claramente la mayor proporción de K en las muestras de las zonas 16, 17 y 22. Los valores de Ca son relativamente parecidos con la excepción de la muestra de la zona 17 donde son muy bajos. La pátina de la zona 21 se encuentra algo enriquecida en Mg con respecto a las demás y el Na es muy escaso en todas ellas, incluso ausente en alguna de ellas.

Tabla 62. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica de las muestras del monasterio de Santa María de La Vid.

| Muestra (1 g/l)                          | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|--|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Entrada <i>cuarto nuevo</i> BU-VI-02     | -                | 17650,6         | -               | 15,1            | 197,3           | 96,2            | 17,9            |
| Fachada sur <i>cuarto nuevo</i> BU-VI-03 | -                | 15235,2         | -               | -               | 80,3            | 62,3            | 28,9            |
| Crucero (SO). BU-VI-11                   | -                | 14743,3         | -               | -               | 16,3            | 53,5            | 5,8             |
| Crucero (SO). BU-VI-12                   | 0,7              | 15537,4         | -               | -               | 51,0            | 58,6            | 6,3             |
| Crucero (SO). BU-VI-14                   | 0,1              | 17919,3         | -               | -               | 38,7            | 81,4            | 44,0            |
| Crucero (SE). BU-VI-15                   | -                | 16850,4         | -               | 15,3            | 81,6            | 75,6            | 10,9            |
| Crucero (SE). BU-VI-16                   | 0,4              | 16835,0         | -               | 11,4            | 106,3           | 72,6            | 8,2             |
| Crucero (SE). BU-VI-17                   | -                | 17971,3         | -               | -               | 53,8            | 67,7            | 7,2             |
| Claustro (S). BU-VI-20                   | -                | 16948,9         | -               | 15,8            | 10,6            | 62,2            | 40,2            |
| Claustro (S). BU-VI-21                   | -                | 14530,9         | -               | -               | 8,1             | 60,3            | 45,0            |
| Claustro (S). BU-VI-22                   | -                | 17252,4         | -               | 20,2            | 9,4             | 63,4            | 40,0            |
| Claustro (E). BU-VI-23                   | -                | 17874,0         | -               | 18,2            | 8,9             | 42,8            | 51,1            |

Tabla 63. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica de las muestras del monasterio de Santa María de La Vid.

| Muestra (1 g/l)                          | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|--|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Entrada <i>cuarto nuevo</i> BU-VI-02     | 1,3          | 2,2            | 24,0          | 0,9             |
| Fachada sur <i>cuarto nuevo</i> BU-VI-03 | -            | 3,4            | 14,0          | 0,9             |
| Crucero (SO). BU-VI-11                   | 0,4          | 2,0            | 21,6          | 0,5             |
| Crucero (SO). BU-VI-12                   | 0,2          | 1,2            | 25,5          | 0,3             |
| Crucero (SO). BU-VI-14                   | -            | 1,3            | 19,7          | 0,1             |
| Crucero (SE). BU-VI-15                   | -            | 1,4            | 19,4          | 0,7             |
| Crucero (SE). BU-VI-16                   | -            | 4,4            | 25,8          | -               |
| Crucero (SE). BU-VI-17                   | -            | 7,2            | 3,2           | 0,9             |
| Claustro (S). BU-VI-20                   | 0,04         | 2,0            | 24,8          | 0,3             |
| Claustro (S). BU-VI-21                   | 0,2          | 3,1            | 17,9          | 2,3             |
| Claustro (S). BU-VI-22                   | 0,1          | 8,1            | 15,4          | 0,9             |
| Claustro (E). BU-VI-23                   | 0,06         | 2,2            | 24,1          | 2,3             |



#### 4.2.8 Pátinas de Cifuentes (Guadalajara)

##### 4.2.8.a Localización e historia. Contexto

Cifuentes (coordenadas UTM: 30T 531780, 4515000) se sitúa en el centro de la provincia de Guadalajara, al límite oriental de la Alcarria en una depresión inclinada hacia el Sur en dirección al Tajo sobre terrenos cuaternarios o de aluvión. Se sitúa a 45 Km al noreste de Guadalajara cruzándolo la carretera nacional N-204. Su nombre proviene del latín *centfontibus* que aludía a los numerosos manantiales que surgen de la peña donde se encuentra.

Se ignora cuando se pobló la villa de Cifuentes, agrupación urbana no muy antigua según la relación que se envió a Felipe II en 1569. El valle del río Cifuentes estuvo muy poco poblado hasta la época de la ocupación musulmana; durante este periodo se puebla y se tiene constancia de la existencia de una alcazaba en el lugar que actualmente ocupa el castillo de Cifuentes. En el siglo XI Cifuentes es conquistada por el rey Alfonso VI de Castilla y pasa a formar parte de Extremadura, región que entonces abarcaba las tierras ocupadas desde Soria hasta Medellín (**Layna Serrano, 1955**). En 1242 ya tenía un mercado importante y lo más probable es que fuera repoblado durante la reconquista. Cifuentes perteneció a la tierra o jurisdicción de Atienza y además el obispado de Sigüenza hizo a Cifuentes cabeza del arciprestazgo. Se segregó del “Común de villa y tierra de Atienza” cuando Alfonso X le otorgó el señorío a Doña Mayor Guillén en 1254. Bajo el mandato de Doña Mayor se comenzó a construir la iglesia parroquial. A la muerte de ésta, su hija Beatriz, reina de Portugal heredó los señoríos, y tras morir la reina de Portugal fue su hija, Doña Blanca, quien heredó los señoríos de Alcocer y Cifuentes (**Layna Serrano, 1955**). En el año 1314 el Infante Don Juan Manuel compró parte del señorío de Cifuentes a la infanta Doña Blanca, y más tarde, en 1325, compró el resto a las herederas de Doña Blanca. En abril de 1324 por orden de Don Juan Manuel “el turbulento” se comenzó a construir el castillo de Cifuentes. La aparición del Mercado en tiempos de Alfonso X y la posterior exención de impuestos por diez años a las personas que habitaran el Señorío en tiempos de Don Juan Manuel hizo que llegara una gran afluencia de comerciantes. Posteriormente la villa pasó a formar parte de los bienes del Marqués de Villena durante un breve tiempo para luego formar parte de la casa de Silva y por tanto de los Condes de Silva (1427-1606). Desde comienzos del

siglo XIV Cifuentes estuvo protegido por un cinturón de murallas que fueron utilizadas, sobre todo a partir del siglo XIX, como canteras para obtener materiales de construcción, ya que se sabe que después de la primera guerra carlista aún fueron reparadas. Entre 1512-1545 don Fernando de Silva (cuarto conde) mandó erigir el Palacio Condal en la plaza de Cifuentes; además, este conde perfeccionó la industria pañera local y ordenó la construcción del hospital que quedó semiderruido durante la guerra civil española (**Layna Serrano, 1955**). Tras la muerte de la octava condesa de Silva (1606) el pueblo tuvo que litigar con los duques de Pastrana, aspirantes a la herencia, para mantener su derecho de nombrar alcaldes y otros oficiales de las áreas de jurisdicción, viviendo además la decadencia de España en la segunda mitad del siglo XVII.

Durante la guerra de Sucesión el conde de Cifuentes se mantuvo contrario a los Borbones, por lo que tras la derrota de Almansa por parte de los austríacos, Felipe V mandó derruir el palacio del Conde y saló el solar. Concluida la guerra de sucesión la paz se instauró en España durante el siglo XVIII, periodo durante el cual no se produjeran en Cifuentes grandes hechos de mención.

En 1810 durante la guerra de Independencia una columna francesa se apoderó de la villa de Cifuentes en su camino hacia Trillo, donde sólo estuvieron un día, en el cual prendieron fuego a alguno de sus barrios tras salir de allí, destruyendo por completo el barrio que se situaba al pie del castillo (**Layna Serrano, 1955**).

El estudio de pátinas en los monumentos de Cifuentes se centró en la iglesia del Salvador y en el convento de Santo Domingo (Fig. 166 a). La iglesia del Salvador se alza sobre el montículo que sirve de asiento al caserío. Esta iglesia pertenece al período de transición del estilo románico la ojival, aún cuando fue construida a finales del siglo XIII cuando las formas góticas habían suplantado a las románicas. Consta de tres naves de oeste a este, separadas por pilares cilíndricos, la central es más alta y está prolongada por un ábside de planta poligonal. La puerta románica que debía abrirse en el muro meridional fue sustituida en el siglo XVII por otra de estilo clásico (Fig. 166 b). En la puerta románica de Santiago (orientación oeste) se encuentra en una imposta esculpida con figuras de santos y caballeros (Fig. 166 c). Sobre uno de ellos se lee la inscripción *ANDREAS EPS. SEGUNTINUS* lo que fecha la construcción de la iglesia entre 1261 y 1268 año en que fue obispo de Sigüenza don Andrés (**Layna Serrano, 1971**). A comienzos del siglo XVII se hicieron en la iglesia parroquial de Cifuentes algunas



obras, pues, según el correspondiente “Libro de Fábrica”, en 1614 el mayordomo justificó haber invertido 7.478 maravedíes en retejar, hacer otros reparos y doblar un aposento. Quince o veinte años más tarde el templo sufrió un incendio que hizo que se viniera abajo la bóveda de la nave mayor y parte de las laterales. Durante este incendio se perdieron los retablos mayores (**Layna Serrano, 1971**). Las obras de reparación se realizaron pronto, limitándose al alzamiento de las bóvedas por albañiles de la localidad. Posteriormente se llevó a cabo una reforma con la ayuda económica de las familias pudientes del templo, que entre otras obras eliminó la primitiva portada principal abierta en el muro del sur, sustituyéndola en el año 1645 por la de líneas clasicistas de orden toscano que hoy existe. Durante la guerra civil la iglesia fue utilizada como cuartel y sufrió un saqueo. Entre 1946 y 1955 se reformó el arco sobre la portada sur, colocándole unos pináculos de remate. En 1954 la Dirección General de Regiones Devastadas ejecutó amplias obras de restauración en esta iglesia, incluida la portada, que fueron según **Layna Serrano (1971)** meticulosas y acertadas. En 1991 la Iglesia Parroquial del Salvador fue declarada Bien de Interés Cultural (BIC) con la categoría de Monumento el 8 de Octubre de 1991 (**BOE 08/10/1991**).

Por otra parte, el infante don Juan Manuel fundó en el siglo XIV el convento de las dominicas de San Blas en las afueras de Cifuentes. Debido a su mal estado, a comienzos del siglo XVII se decidió el traslado de las monjas dominicas a la villa de Lerma en 1611, tras interesar al duque de Lerma (valido de Felipe III) para que favoreciese a la comunidad de dominicas. Pero el convento no quedó vacío sino que fue ocupado por un grupo de frailes dominicos manteniendo así el nombre de la orden. Los monjes continuaron habitando el convento en mal estado hasta que, rigiendo la diócesis seguntina fray Pedro de Tapia, al saber cuán destrozado estaba el convento extramuros, determinó la construcción de uno nuevo dentro de la villa. Para ello contribuyó él mismo, los condes de Cifuentes y las familias nobles, además de los pecheros<sup>10</sup> del pueblo (**Layna Serrano, 1955**) (Fig. 161 d). Entre 1645 y 1647 se alzó el edificio, que ya debía de estar concluido en 1648 pues en este año ya sirvió de hospedería al fraile Tomás Turco, general de la orden dominica. La iglesia conventual forma ángulo con la iglesia del Salvador, es de una nave y posee planta de cruz latina, de sólida mampostería con zócalo, esquinazos y guarnición de sillares en ventanas así como en la cornisa

---

<sup>10</sup> Pechero: obligado a pagar pecho o tributo.

sostén del antiguo tejado. La adornan dos ostentosas fachadas de sillería, la de mediodía cobijada por un arco y la que se abre al oriente rematada con una espadaña campanera (Fig. 161 e). Ambas lucen escudos y blasones con el emblema de la Orden del obispo de Tapia. Después de la exclaustación en 1835 se dedicó a juzgado y a cárcel de partido, sufriendo grandes destrozos por las bombas de aviación de la guerra civil.

La capilla aneja presenta sus grandes portadas construidas según la tendencia de los primeros tiempos del barroco o clasicismo degenerado del siglo XVII (**Layna Serrano, 1955**). El convento fue expropiado en la desamortización de Mendizábal, su iglesia se convirtió en un corral y el claustro y las dependencias en torno al mismo pasaron a ser cárcel. A principios del siglo XX el templo persistía entero pero entonces se quitó el tejado que cubría la bóveda de la iglesia para aprovechar la teja y la madera. La iglesia fue destruida durante la guerra civil, y en 1979 se iniciaron los trabajos de restauración que se realizaron en varias fases. Actualmente es la oficina de turismo de la villa.

#### 4.2.8.b *Descripción de las pátinas y el substrato pétreo*

Las pátinas se localizan, en ambos monumentos, tanto en partes ornamentales como en sillares. No existen pátinas en la puerta de Santiago (siglo XIII) de la iglesia del Salvador pero sí en la entrada sur (siglo XVII). Las pátinas no recubren toda la fachada, ya que como se ha indicado anteriormente, estos dos monumentos han sido reconstruidos. Las pátinas de la iglesia del Salvador se encuentran tanto en zonas expuestas (Fig. 162 a) como en zonas protegidas (Fig. 162 b). En ambas situaciones presentan una buena adherencia al substrato pétreo.

La presencia de pátinas en el convento de Santo Domingo es menor que en la Iglesia del Salvador. Se tomaron muestras de la fachada sureste (Fig. 162 c) y de la fachada suroeste correspondiente al ábside lateral derecho (Fig. 162 d). En algunas zonas del convento de Santo Domingo hay un mortero con una tinción rojiza que parece haber sido aplicado en alguna intervención de restauración, con el propósito de homogeneizar el material aplicado con el color de las pátinas (Fig. 162 c).

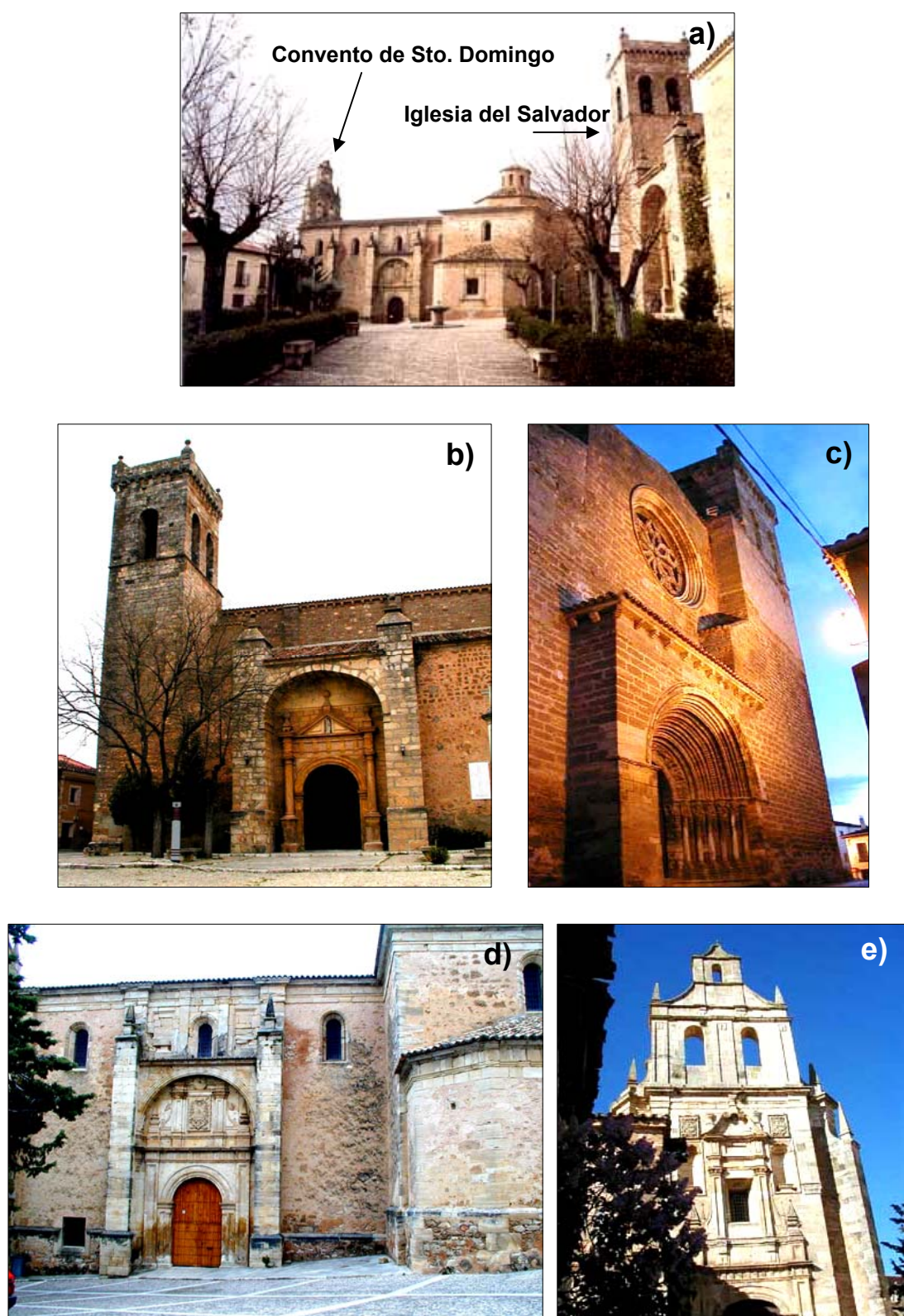


Fig. 161. a) Imagen mostrando el convento de Santo Domingo y la iglesia del Salvador (Cifuentes, Guadalajara); Fachada suroeste con puerta de estilo clasicista (b) y Portada de Santiago de estilo románico (c) de la iglesia del Salvador (<http://www.cifuentes.es/>); d) entrada al convento de Santo Domingo (fachada sureste); e) fachada de la iglesia conventual.



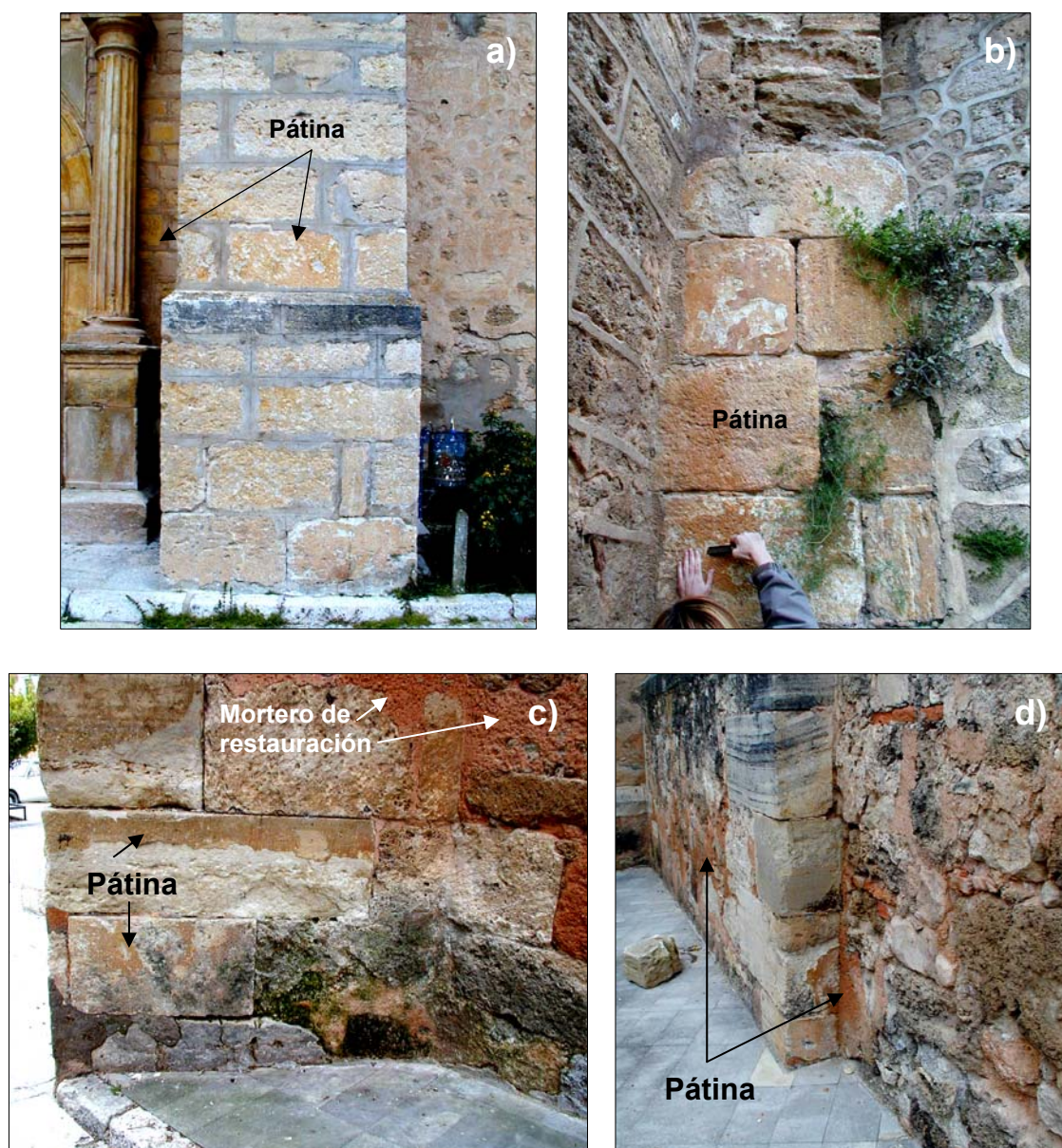


Fig. 162. a) y b) Imágenes mostrando la superficie patinada de la iglesia del Salvador en zonas expuestas (a) y protegidas (b); c) imagen mostrando la pátina sobre uno de los sillares de la fachada sureste del convento de santo Domingo, se observa como no cubre totalmente el sillar; en la parte superior aparece el mortero de restauración empleado con una tinción rojiza; d) imagen en la que se observan los escasos restos de pátina que se encuentran en el ábside lateral del convento de Santo Domingo.

En la tabla 64 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del sustrato.

Se aprecia cómo los valores del sustrato son similares entre si. Existe en cambio diferencia entre los valores del sustrato y las pátinas que se puede apreciar de una forma más clara en las figuras 163-165. El color de las pátinas está caracterizado por

unos índices de amarillo altos, entre 40 y 47 unidades, hay un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto a sus respectivos sustratos, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. Por el contrario, en las pátinas la luminosidad es menor que en los sustratos. Las pátinas presentan tanto los parámetros cromáticos como la luminosidad y la croma muy parecidos entre si.

Tabla 64. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en las muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

| Muestras   | $L^*$            | $a^*$            | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Iglesia del Salvador. Fachada sur                    | $57,69 \pm 0,00$ | $10,86 \pm 0,01$ | $22,36 \pm 0,02$ | $24,86 \pm 0,01$ | $45,08 \pm 0,02$ | $-21,28 \pm 0,03$ |
| Iglesia del Salvador. Entrada fachada sur            | $67,42 \pm 0,00$ | $9,48 \pm 0,01$  | $22,88 \pm 0,01$ | $24,77 \pm 0,01$ | $41,46 \pm 0,01$ | $-25,22 \pm 0,03$ |
| Cto. Sto. Domingo. Fachada sureste                   | $57,30 \pm 0,05$ | $7,69 \pm 0,10$  | $23,16 \pm 0,09$ | $24,41 \pm 0,11$ | $46,40 \pm 0,13$ | $-22,32 \pm 0,17$ |
| Cto. Sto. Domingo. Ábside lateral (SO)               | $63,57 \pm 0,01$ | $9,15 \pm 0,01$  | $25,02 \pm 0,02$ | $26,64 \pm 0,02$ | $46,19 \pm 0,03$ | $-28,26 \pm 0,03$ |
| Iglesia del Salvador. Fachada sur. Substrato         | $78,39 \pm 0,01$ | $2,95 \pm 0,01$  | $12,78 \pm 0,01$ | $13,01 \pm 0,01$ | $22,12 \pm 0,02$ | $6,30 \pm 0,03$   |
| Iglesia del Salvador. Entrada fachada sur. Substrato | $75,74 \pm 0,01$ | $3,37 \pm 0,01$  | $14,61 \pm 0,01$ | $14,99 \pm 0,01$ | $25,62 \pm 0,01$ | $-1,24 \pm 0,03$  |
| Cto. Sto. Domingo. Fachada sureste. Substrato        | $72,32 \pm 0,29$ | $4,42 \pm 0,02$  | $18,38 \pm 0,15$ | $18,91 \pm 0,14$ | $32,70 \pm 0,14$ | $-13,89 \pm 0,37$ |
| Cto. Sto. Domingo. Ábside lateral (SO). Substrato    | $80,19 \pm 0,02$ | $3,15 \pm 0,01$  | $16,99 \pm 0,02$ | $17,28 \pm 0,02$ | $28,09 \pm 0,04$ | $-7,18 \pm 0,08$  |

Notas: Tonos rojos ( $+a^*$ ), tonos verdes ( $-a^*$ ), tonos amarillos ( $+b^*$ ) y tonos azules ( $-b^*$ ). Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas.

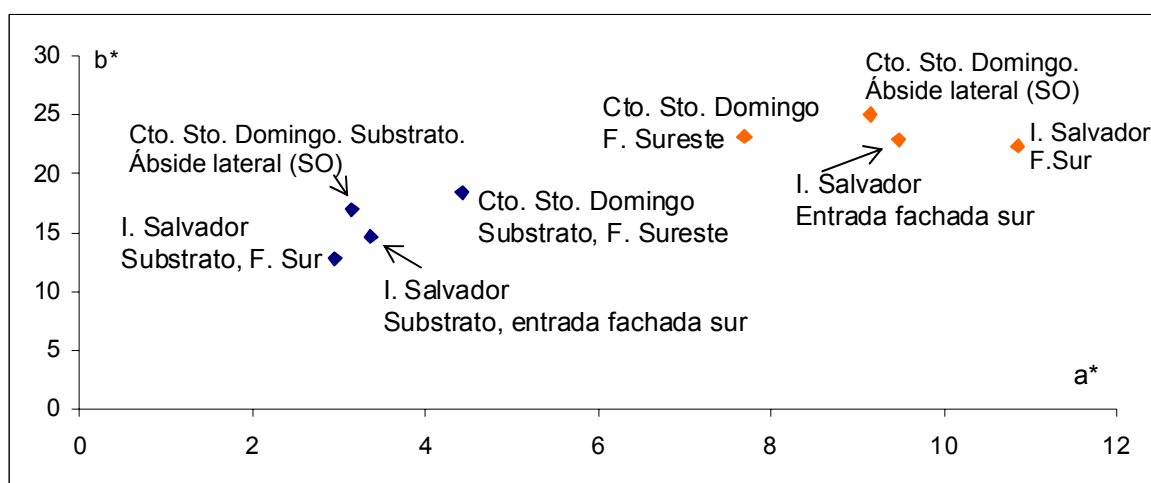


Fig. 163. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

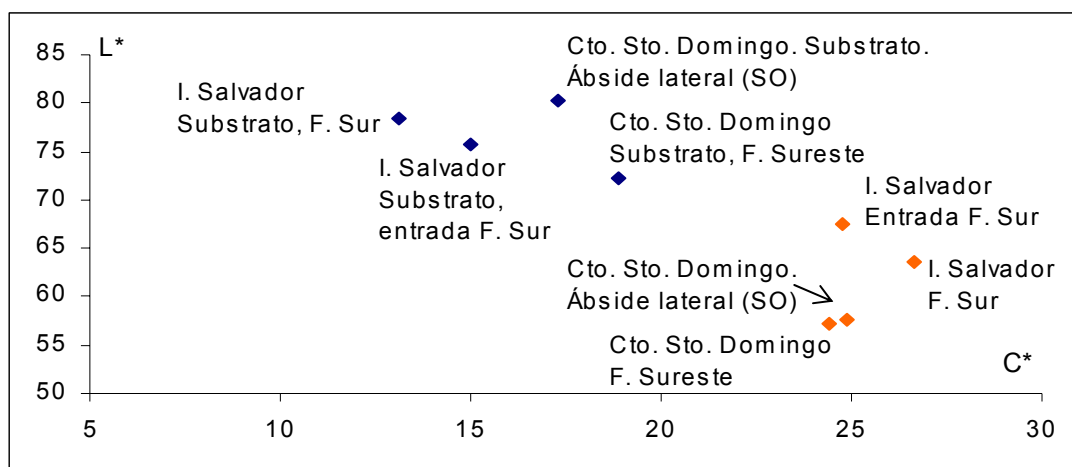


Fig. 164. Representación de la luminosidad (L\*) frente al croma (C\*) de las muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

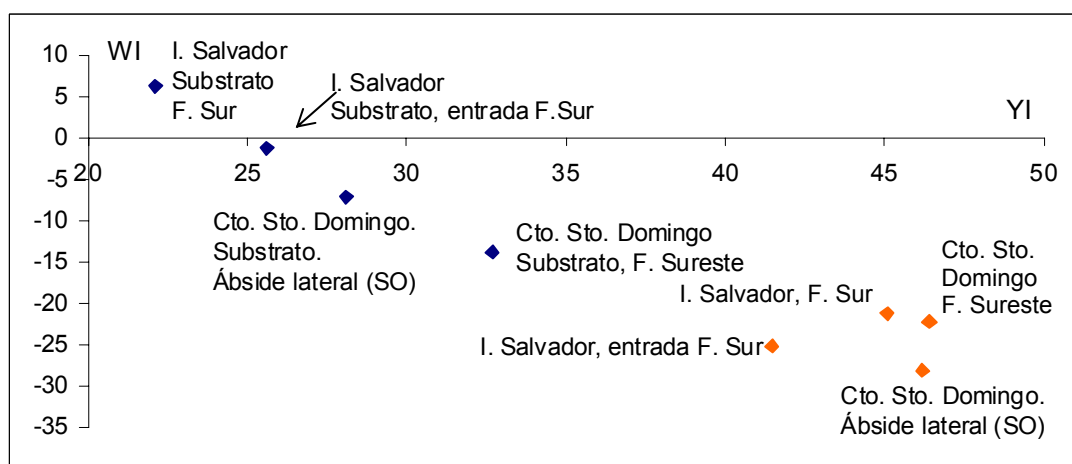


Fig. 165. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

El análisis mineralógico revela que el substrato de las pátinas está formado principalmente por dolomita y cantidades variables de calcita. En las pátinas del ábside lateral del convento de Santo Domingo está únicamente formado por calcita. En cuanto al análisis mineralógico de las pátinas muestra que en la fachada sur de la iglesia del Salvador la pátina está compuesta de whewellita, calcita y en pequeña proporción weddellita, hidroxiapatito y yeso, mientras que en la pátina de la entrada de esta misma fachada sólo se detecta dolomita y whewellita. Por otra parte, la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo está constituida por dolomita, whewellita y escasa cantidad de hidroxiapatito, calcita y cuarzo, mientras que el análisis de la pátina del ábside lateral revela la existencia de calcita y whewellita principalmente, además de yeso, un poco de hidroxiapatito y algo de cuarzo.

El estudio mediante microscopía óptica revela que el substrato pétreo es una dolomía microcristalina equigranular hipidiotópica (**Friedman, 1965**), y es común para las muestras tomadas en ambos monumentos (Fig. 166). Sin embargo existen ligeras diferencias, así las muestras de la iglesia del Salvador presentan cemento calcítico mesocristalino. Las dimensiones de los cristales de cemento varían entre los 100  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , mientras que los cristales de dolomita presentan unas dimensiones de entre 25 y 50  $\mu\text{m}$ . Hay indicios de un criptobandeado definido por zonas de cristales de distinto tamaño. Existe un grado de dedolomitización variable y se encuentran trazas de rutilo como mineral accesorio. Por otra parte, en las muestras procedentes del monasterio de Santo Domingo se observa que el tamaño medio de los cristales de dolomita es de 10  $\mu\text{m}$ . Presentan intraclastos, en general redondeados, cuyo tamaño oscila entre 50 y 150  $\mu\text{m}$ . Presenta cuarzo (3%) y feldespato aleurítico con tamaños entre 20  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ . Presentan porosidad intercristalina (tamaño de poros estimado mediante microscopía variable entre 10  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ ). En esta zona también se observa un criptobandeado definido por zonas de distinto tamaño de cristal. Estas dolomías podrían provenir de las dolomías del Cretácico emplazadas al este de Cifuentes (**Fernández Gianotti et al. 2002**).

Mediante microscopía óptica se observa que tanto las pátinas de la iglesia del Salvador como las del convento de Santo Domingo (Fig 166 y 167) son continuas y recubren por completo el substrato. La morfología externa es lisa o casi lisa, a excepción de las pátinas del ábside lateral del convento de Santo Domingo, en las que la morfología externa es rugosa (Fig. 167). La pátina de la fachada sur de la iglesia del Salvador se encuentra rellenando cavidades previas de la superficie, proporcionando un acabado liso en el exterior (Fig. 166 c y d). Está formada por una capa de color anaranjada de espesor bastante homogéneo, alrededor de 50  $\mu\text{m}$ , aunque presenta un máximo de 75  $\mu\text{m}$  y un mínimo de 10  $\mu\text{m}$ . Existe otra capa de aspecto masivo y color negro, no muy continua, de 10  $\mu\text{m}$  de espesor en contacto con el substrato. En el exterior de la capa anaranjada y en algunas ocasiones en el interior de la misma aparecen fisuras paralelas al contacto con el substrato bastante continuas (Fig. 166 c-d). Por otra parte la pátina encontrada en la entrada de esta fachada está formada también por una capa de color anaranjado (Fig. 166 e y f). Esta capa es mucha más homogénea hacia el exterior mientras que hacia el interior aparecen inclusiones de la capa sobre la que se apoya. Su espesor mínimo, medio y máximo es de 60, 80 y 120  $\mu\text{m}$



respectivamente. Bajo esta capa se distingue otra de aspecto masivo e isótropa con un espesor mínimo, medio y máximo de 10, 40 y 60  $\mu\text{m}$  respectivamente. Al igual que en el caso anterior, existen fisuras que aparecen sobre todo en el exterior de la pátina. La pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo se caracteriza, al igual que las anteriores, por ser de color anaranjado. Su espesor varía de 10 a 50  $\mu\text{m}$  y presenta un aspecto externo liso o casi liso (Fig. 167 a-c). Su estudio mediante microscopía de fluorescencia muestra que el sustrato se encuentra más cementado en las proximidades de la pátina (Fig. 167 c). Por otra parte la pátina del ábside lateral del convento de Santo Domingo también se caracteriza por poseer una capa de color anaranjado cuyo espesor varía de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . Se puede observar un pequeño grano de cuarzo incluido en la pátina (Fig. 167 d). Su aspecto externo no es liso sino rugoso (Fig. 167 d-f). Además en el exterior se puede observar una fisura continua de 10  $\mu\text{m}$  de espesor.

Mediante SEM-EDS se aprecia como la pátina de la entrada sur de la iglesia del Salvador está formada por dos capas, la capa exterior que se corresponde con la capa anaranjada y que está constituida por Ca, Al, Si, P, K, Mg y Fe principalmente, y la capa interna que se corresponde con la capa isótropa constituida por fosfato de Ca (Fig. 168 a-c). Cuando esta capa rica en fosfato de Ca se encuentra sobre cristales de calcita presenta una estructura filamentosa (Fig. 168 a y c). Además, en la capa exterior se ha desarrollado un sistema de fisuras cuyos bordes parecen estar cementados con un material rico en Ca. Por otra parte en otras zonas no se distingue una separación de la pátina en dos capas sino que está constituida por una sola capa enriquecida en fósforo hacia el interior (Fig. 168 d). Además, en algunos puntos de la capa se ha detectado la presencia de sulfato de Bario. En la tabla 65 están indicados los valores obtenidos de los espectros EDS de la zona exterior de la pátina de la figura 168 a y de los puntos marcados en la figura 168 c. En las pátinas de la entrada de la fachada sur de la iglesia del Salvador también se distinguen dos capas por diferencia de tonalidad, la capa de color gris oscuro presenta en el exterior una composición más rica en Si y Al, mientras que en las bandas interiores sólo aparece enriquecida en Ca; la capa más interna y de color gris claro o blanco es rica en fosfato cálcico (Fig. 169 a). Se observa como la capa externa presenta inclusiones de la capa interna o se entremezcla ligeramente con ella.

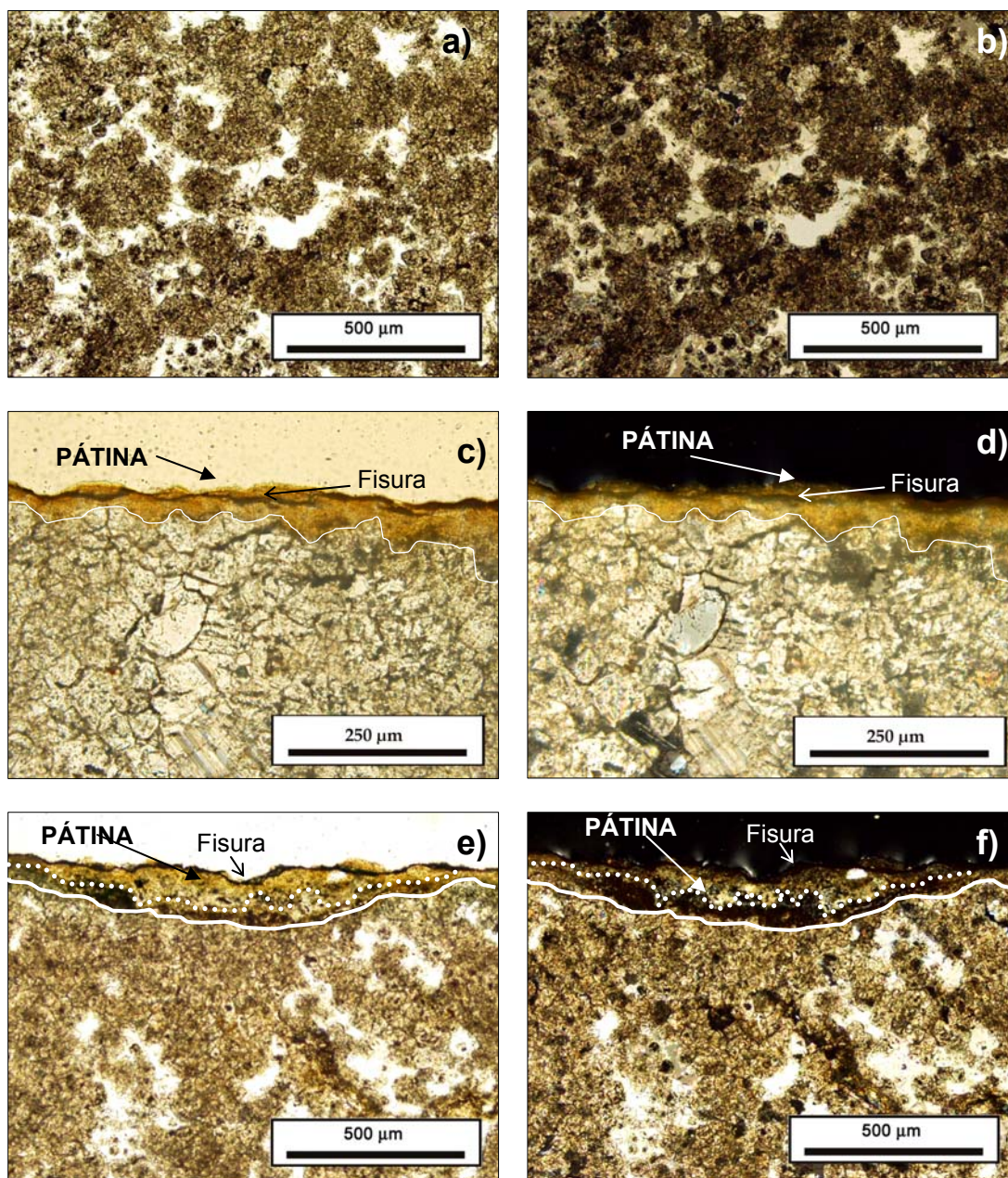


Fig. 166. a) y b) Imágenes con nícoles paralelos (a) y cruzados (b) de la dolomía microcristalina equigranular hipidiotópica que constituye el substrato de la pátina en la Iglesia del Salvador y del Convento de Santo Domingo (ambos de Cifuenetes, Guadalajara); c) y d) imágenes con nícoles paralelos (c) y cruzados (d) de la pátina de la fachada sur de la iglesia del Salvador, se distingue claramente la capa anaranjada adaptándose al substrato; e) y f) imágenes con nícoles paralelos (e) y cruzados (f) de la pátina de la entrada de la fachada sur de la iglesia del Salvador; se distingue la capa anaranjada y la capa isótropa que se sitúa debajo de ésta. La línea de puntos marca el contacto entre las dos capas que constituyen la pátina, mientras que la línea continua señala el contacto entre pátina y substrato.



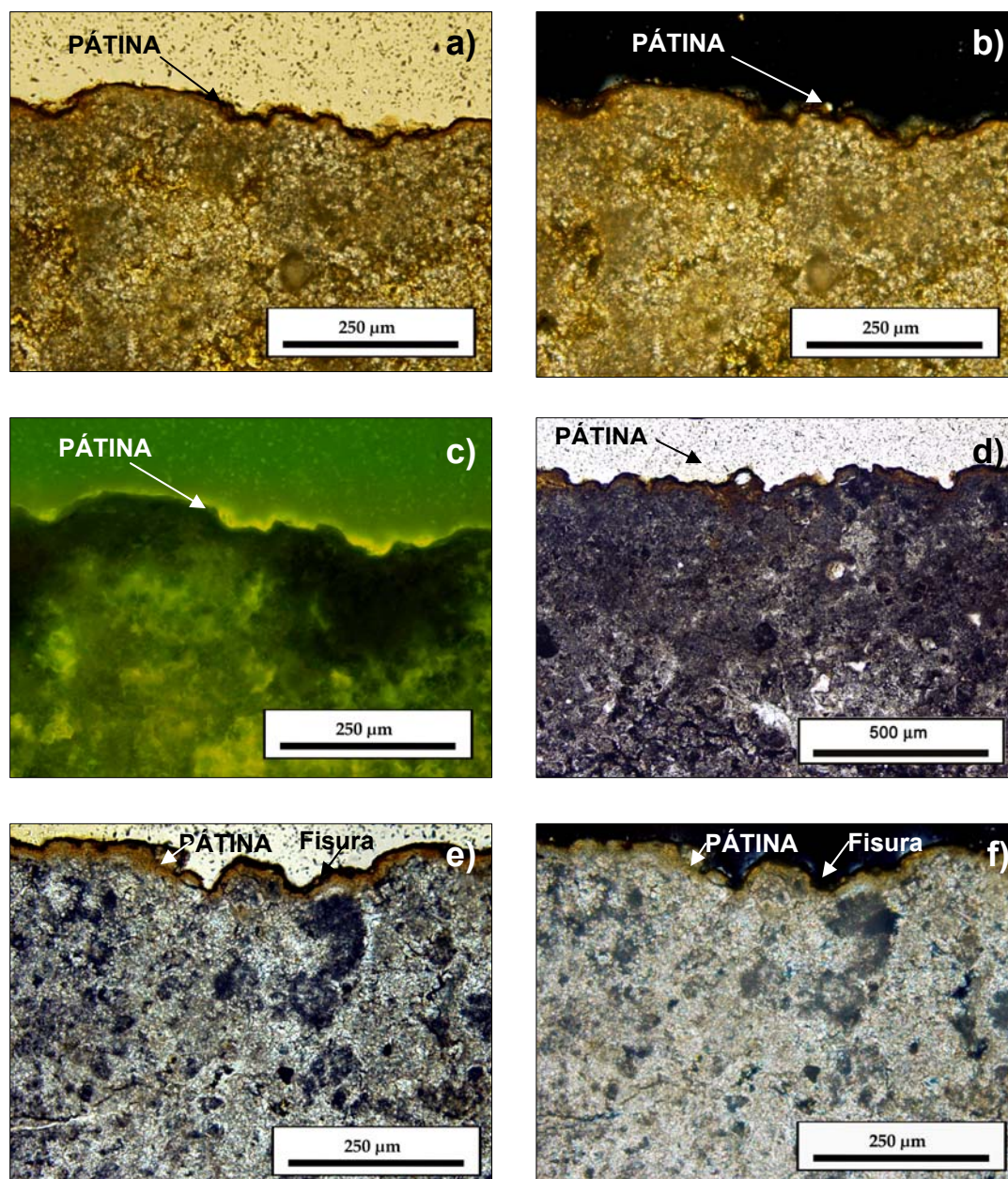


Fig. 167. a) y b) Imágenes con nícoles paralelos (a) y cruzados (b) de la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo (Cifuentes, Guadalajara) en la que se observa la fina capa de color anaranjado; c) imagen tomada con el microscopio de fluorescencia de la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo, se observa que el substrato se encuentra más cementado en las proximidades de la pátina; d) imagen con nícoles paralelos de la pátina del ábside lateral del convento de Santo Domingo donde se puede observar un grano de cuarzo incluido en la misma; e) y f) imágenes con nícoles paralelos (e) y cruzados (f) de la pátina del ábside lateral del convento de Santo Domingo donde se distingue la capa anaranjada, la fisura que se sitúa encima de ésta así como el aspecto exterior rugoso.

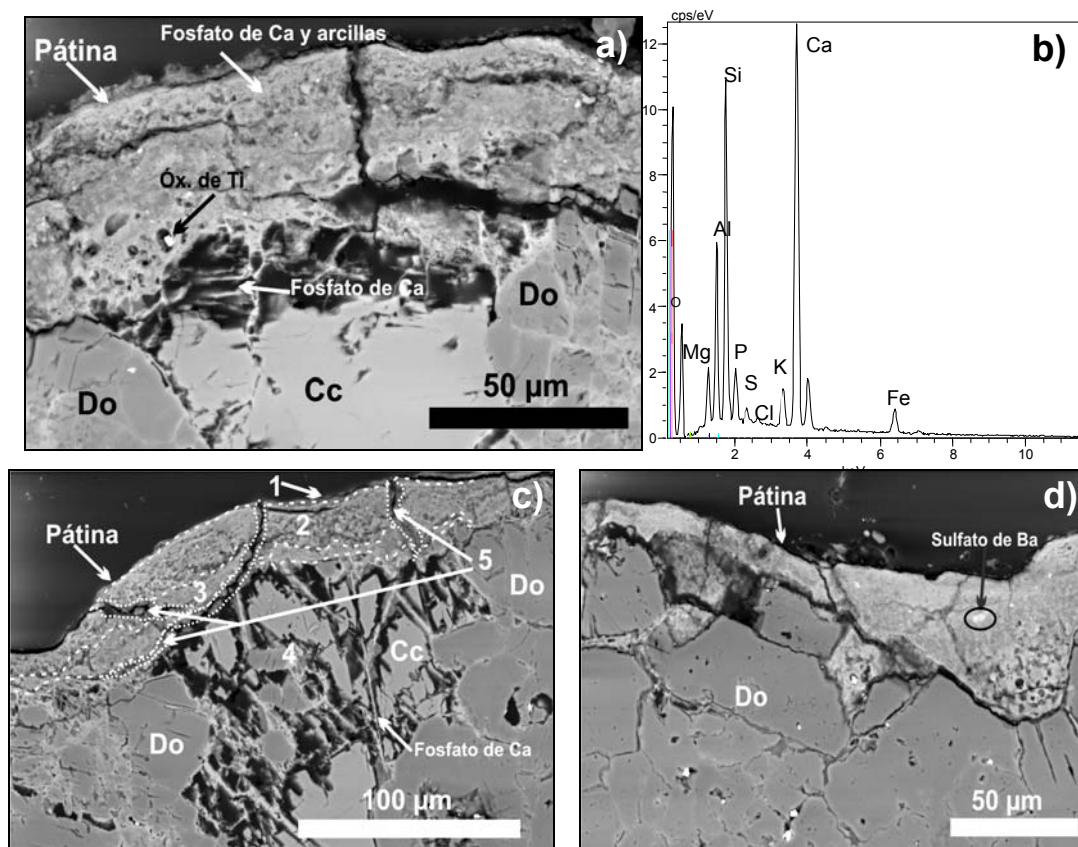


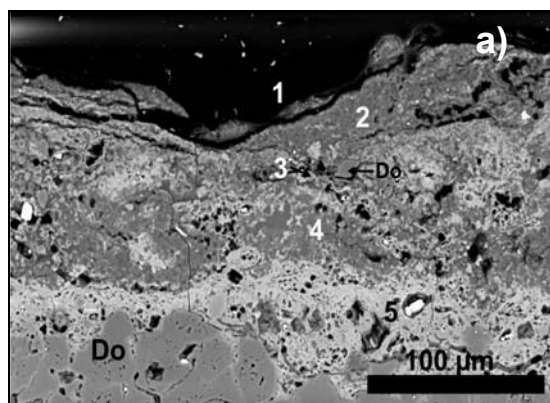
Fig. 168. a), c) y d) Imágenes SEM-BSE en las que se observa un perfil de la pátina de la fachada sur de la iglesia del Salvador. En a) y en c) se observan las fibras de fosfato de Ca en contacto con los cristales de calcita; b) espectro EDS del exterior de la imagen a), tabulado en la tabla 65; los puntos señalados en c) también se recogen en esta tabla. Las líneas de rayas delimitan subcapas de distinta composición dentro de la capa rica en arcillas mientras que las líneas de puntos muestran las fisuras cementadas. En d) es posible apreciar el sulfato de Ba así como la falta de estructuras filamentosas. Cc: calcita, Do: dolomita.

Tabla 65. Valores de los espectros EDS correspondientes a la figura 168.

| Análisis EDS (wt %)            | Capa exterior (imagen a) | 1 (imagen c) | 2 (imagen c) | 3 (imagen c) | 4 (imagen c) | 5 (imagen c) |
|--------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,35                     | -            | -            | 0,43         | 0,17         | -            |
| MgO                            | 1,13                     | 0,75         | 0,66         | 1,38         | 1,32         | 1,37         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,96                     | 9,00         | 2,36         | 6,92         | 1,47         | 2,24         |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,37                    | 17,50        | 5,65         | 15,02        | 1,10         | 3,52         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2,62                     | 7,73         | 6,83         | 14,04        | 26,04        | 4,03         |
| SO <sub>3</sub>                | 0,65                     | 1,28         | 1,18         | 2,03         | 2,60         | 1,23         |
| K <sub>2</sub> O               | 1,32                     | 1,46         | 0,53         | 1,05         | -            | 0,58         |
| CaO                            | 20,78                    | 24,79        | 37,09        | 27,50        | 42,75        | 44,05        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,64                     | 4,42         | 1,33         | 2,85         | 0,68         | -            |

En la figura 169 b se muestran tabulados los valores de los espectros EDS tomados en distintos puntos de la imagen de la figura 169 a. Los espectros 1, 2 y 4 se corresponden con la denominada capa externa, y los espectros 3 y 5 con la capa interna. El contenido en Fe disminuye progresivamente hasta desaparecer en el interior de la pátina.

En la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo no se han distinguido dos capas sino que está constituida por una sola capa (Fig. 170 a) compuesta por Ca, Si, Al, K, P y Fe como elementos más destacables. Se observan pequeñas partículas redondeadas de fosfato cálcico (Fig. 170 a). Sin embargo, en la pátina del ábside lateral del convento de Santo Domingo sí se pueden distinguir dos capas, la gris oscura menos rica en P y más rica en Si y Al, y la clara más rica en P; estas capas se entremezclan entre ellas formando un interlaminado. Así se puede dar el caso que se muestra en la figura 170 b, en la que una capa clara rica en P se encuentra entre dos capas pobres en P, o el que se observa en la figura 170 c, en la que hay una sucesión de capas o bandas intercaladas. El estudio de la superficie y de las secciones transversales de los fragmentos de muestra en el modo de electrones secundarios permitió observar más detalladamente cómo todas las pátinas presentan una superficie lisa (Fig. 171 a) a excepción de las del ábside lateral del convento de Santo Domingo que la tienen rugosa (Fig. 171 b).



| Análisis EDS<br>(wt %)         | 1: rico en<br>Al y Si | 2: rico<br>en Ca | 3: rico<br>en P | 4: rico<br>en Ca | 5: rico<br>en P |
|--------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,09                  | -                | 0,20            | -                | 0,51            |
| MgO                            | 0,76                  | 0,58             | 1,25            | 0,74             | 2,07            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16,60                 | 1,19             | 2,41            | 0,22             | 1,77            |
| SiO <sub>2</sub>               | 7,08                  | 3,03             | 3,36            | 0,50             | 2,46            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 3,99                  | 1,16             | 23,17           | 4,30             | 28,80           |
| SO <sub>3</sub>                | 0,43                  | -                | 2,13            | -                | 1,98            |
| K <sub>2</sub> O               | 0,46                  | 0,22             | 0,11            | -                | 0,07            |
| CaO                            | 26,17                 | 47,13            | 39,68           | 55,71            | 40,26           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,03                  | 1,26             | 1,26            | -                | -               |

Fig. 169. a) Imagen SEM-BSE en la que se observa un perfil de la pátina de la entrada de la fachada sur de la iglesia del Salvador. Se encuentran marcados los puntos de los espectros EDS tabulados en la tabla situada a su derecha. Do: dolomita.



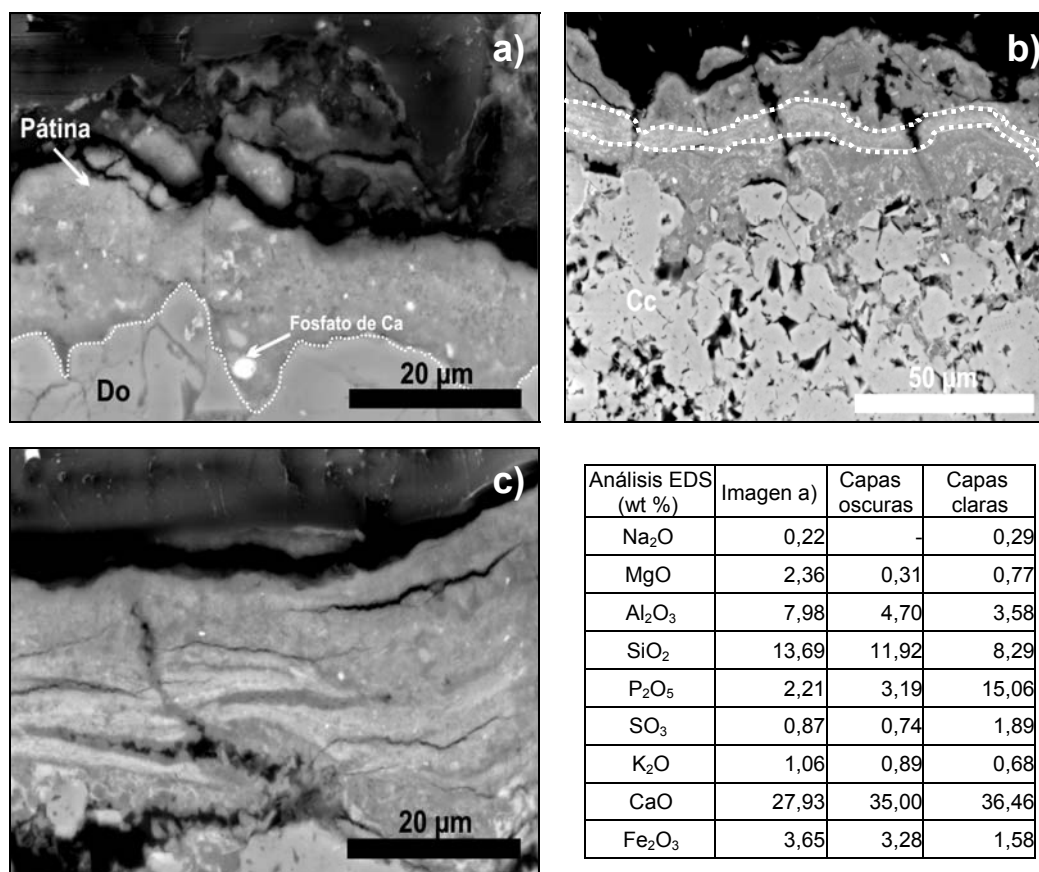


Fig. 170. a) Imagen SEM-BSE en la que se observa un perfil de la pátina de la entrada de la fachada sureste del convento de Santo Domingo (Cifuentes). La pátina está compuesta por una sola capa, se observa una partícula de fosfato cálcico; b) y c) imágenes SEM-BSE en las que se observa un perfil de la pátina del ábside lateral del convento de Santo Domingo. En b) se observa una capa más clara (más rica en P) entre dos capas más ricas en Si y Al. Esta capa está marcada por dos líneas blancas discontinuas. En c) se observa como existe un interlaminado de capas claras con capas oscuras; d) tabla que muestra los resultados de los espectros EDS de las imágenes de la figura. En el caso de las capas claras y oscuras se ha tabulado un valor representativo de las mismas. Cc: calcita, Do: dolomita.

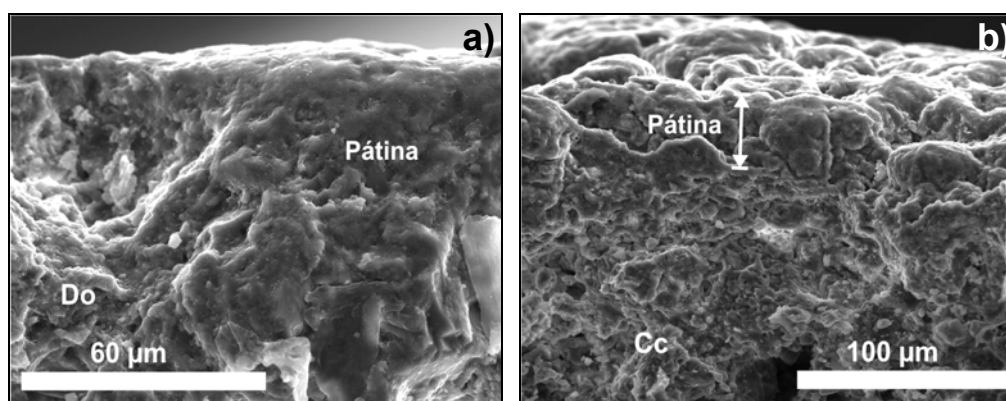


Fig. 171. Imágenes SEM-SE en las que se observa un fragmento de las pátinas de Cifuentes, en a) se observa la superficie lisa (muestra de la pátina de la fachada prinical de la iglesia del Salvador) que tienen en común todas las pátinas muestreadas en Cifuentes a excepción de las del ábside lateral del convento de Santo Domingo que presentan una superficie rugosa tal como se puede observar en la imagen b). Cc: calcita, Do: dolomita.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 66 y 67. En la tabla 66 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar, mientras que en la tabla 67 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S), para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos. Se observa cómo el sustrato se encuentra ligeramente enriquecido en elementos como Fe, Ti, y Mn, ya que se encuentran formando parte de la composición de minerales accesorios en la dolomía. A pesar del enriquecimiento de estos elementos en el sustrato, éstos se encuentran en mayor proporción en la pátina que en el sustrato.

Tabla 66. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

|    | Iglesia del Salvador. Fachada suroeste<br>GU-CI-01-S | Iglesia del Salvador. Fachada suroeste<br>GU-CI-01-P | Convento de Santo Domingo. Entrada sureste<br>GU-CI-03-S | Convento de Santo Domingo. Entrada sureste<br>GU-CI-03-P | Convento de Santo Domingo. Ábside lateral<br>GU-CI-04-S | Convento de Santo Domingo. Ábside lateral<br>GU-CI-04-P |
|----|--|--|--|--|---|---|
| Si | 349  | 1353   | 227  | 471  | 227   | 925   |
| P  | 134  | 2068   | 11   | 60   | 11  | 549   |
| S  | 1748   | 1654   | 777  | 827  | 777   | 938   |
| Cl | 134  | 406  | 1191   | 1825   | 1191  | 600   |
| K  | 0  | 6729   | 284  | 4106   | 284   | 4670  |
| Ca | 382072   | 272585   | 316906   | 357054   | 316906  | 389693  |
| Ti | 268  | 1772   | 477  | 875  | 477   | 1333  |
| Mn | 680  | 3194   | 730  | 466  | 730   | 881   |
| Fe | 6867   | 78701  | 12834  | 29584  | 12834   | 43470   |
| Cu | 0  | 5  | 0  | 0  | 0   | 0   |
| Zn | 3  | 1939   | 0  | 0  | 0   | 599   |
| Sr | 36   | 404  | 103  | 195  | 103   | 380   |
| Pb | 0  | 241  | 0  | 0  | 0   | 0   |

Tabla 67. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

|    | Iglesia del Salvador. Fachada suroeste<br>GU-CI-01-P | Convento de Santo Domingo. Entrada sureste<br>GU-CI-03-P | Convento de Santo Domingo. Ábside lateral<br>GU-CI-04-P | Iglesia del Salvador. Fachada suroeste<br>GU-CI-01-S | Convento de Santo Domingo. Entrada sureste<br>GU-CI-03-S | Convento de Santo Domingo. Ábside lateral<br>GU-CI-04-S | Iglesia del Salvador. Fachada suroeste<br>GU-CI-01-P-S | Convento de Santo Domingo. Entrada sureste<br>GU-CI-03-P-S | Convento de Santo Domingo. Ábside lateral<br>GU-CI-04-P-S |
|----|--|--|---|--|--|---|--|--|---|
| Si | 4.96E-03   | 1.32E-03   | 2.37E-03  | 9.13E-04   | 7.16E-04   | 7.16E-04  | 4.05E-03   | 6.03E-04   | 1.66E-03  |
| P  | 7.59E-03   | 1.68E-04   | 1.41E-03  | 3.51E-04   | 3.47E-05   | 3.47E-05  | 7.24E-03   | 1.33E-04   | 1.37E-03  |
| S  | 6.07E-03   | 2.32E-03   | 2.41E-03  | 4.58E-03   | 2.45E-03   | 2.45E-03  | 1.49E-03   | -1.36E-04  | -4.48E-05   |
| Cl | 1.49E-03   | 5.11E-03   | 1.54E-03  | 3.51E-04   | 3.76E-03   | 3.76E-03  | 1.14E-03   | 1.35E-03   | -2.22E-03   |
| K  | 2.47E-02   | 1.15E-02   | 1.20E-02  | 0.00E+00   | 8.96E-04   | 8.96E-04  | 2.47E-02   | 1.06E-02   | 1.11E-02  |
| Ca | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00  | 1.00E+00   | 1.00E+00   | 1.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00  |
| Ti | 6.50E-03   | 2.45E-03   | 3.42E-03  | 7.01E-04   | 1.51E-03   | 1.51E-03  | 5.80E-03   | 9.45E-04   | 1.92E-03  |
| Mn | 1.17E-02   | 1.31E-03   | 2.26E-03  | 1.78E-03   | 2.30E-03   | 2.30E-03  | 9.94E-03   | -9.98E-04  | -4.28E-05   |
| Fe | 2.89E-01   | 8.29E-02   | 1.12E-01  | 1.80E-02   | 4.05E-02   | 4.05E-02  | 2.71E-01   | 4.24E-02   | 7.11E-02  |
| Cu | 1.83E-05   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 1.83E-05   | 0.00E+00   | 0.00E+00  |
| Zn | 7.11E-03   | 0.00E+00   | 1.54E-03  | 7.85E-06   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 7.11E-03   | 0.00E+00   | 1.54E-03  |
| Sr | 1.48E-03   | 5.46E-04   | 9.75E-04  | 9.42E-05   | 3.25E-04   | 3.25E-04  | 1.39E-03   | 2.21E-04   | 6.50E-04  |
| Pb | 8.84E-04   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 0.00E+00   | 0.00E+00   | 0.00E+00  | 8.84E-04   | 0.00E+00   | 0.00E+00  |



También se observa que existe cierta cantidad de S y Sr en el sustrato de las pátinas quizás atribuible a la formación de yeso. En cuanto al resto de componentes, las pátinas están enriquecidas en Si, Al, P, K y Fe. En la pátina de la iglesia del Salvador y en la pátina del ábside lateral del convento de Santo Domingo se observa un enriquecimiento en Zn. Además se observa un enriquecimiento en Pb en la pátina de la iglesia del Salvador. En la figura 172 se puede apreciar el espectro de la fachada sureste de la iglesia del Salvador en el que se observan otros elementos como Mn, Ti, Zn y Sr

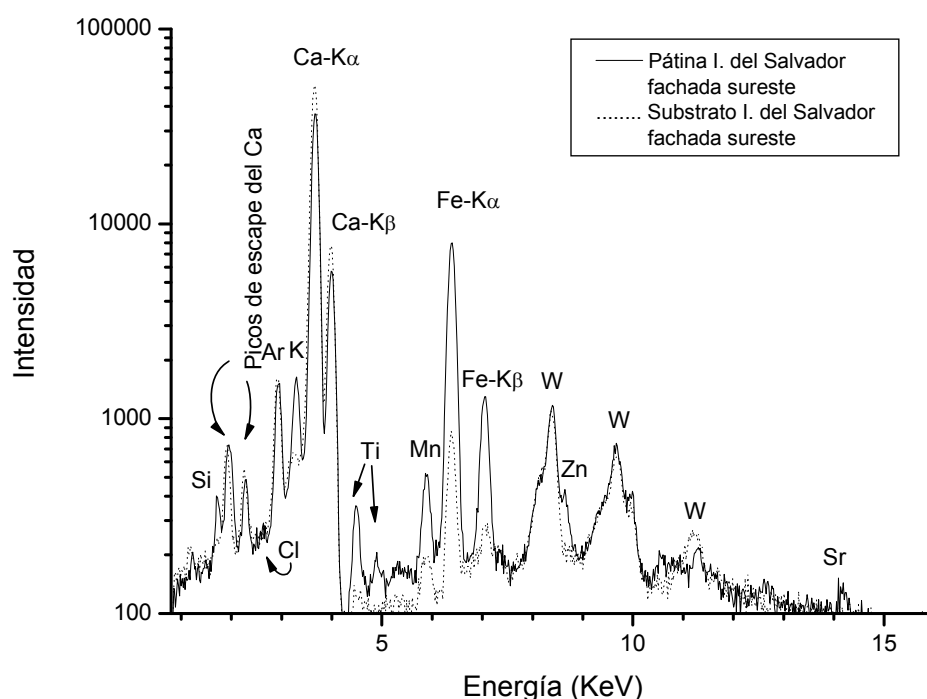


Fig. 172. Espectros EDXRF de la pátina y del sustrato dolomítico de la fachada sureste de la iglesia del Salvador, Cifuentes.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca en todas las muestras. En las muestras de la iglesia del Salvador se detectó también la presencia de Sr y en análisis puntuales se llegaron a detectar pequeñas cantidades de Al y Fe en las muestras de la fachada sureste de esta iglesia (Fig. 173). Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución determinaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en todas las pátinas. Destacar que en varios de los análisis en el primer pulso de láser no se detecta P pero a medida que se profundiza en la muestra con los siguientes pulsos sí se detecta este elemento químico (Fig. 174).

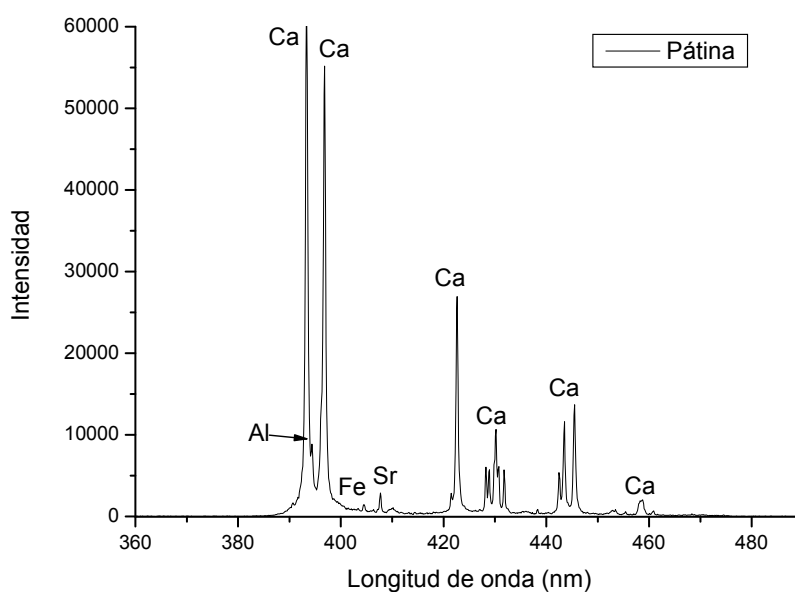


Fig. 173. Análisis LIBS de la pátina de la fachada sureste de la iglesia del Salvador (Cifuentes). Centro 430 nm.

En las tablas 68 y 69 se muestran los resultados del análisis mediante cromatografía iónica. Debido a la poca cantidad de muestra sólo se pudo hacer el análisis de la fachada sureste del convento de Santo Domingo. Se observa cómo la cantidad de oxalatos es bastante alta en comparación con la de fosfatos. En cuanto a los cationes destaca la presencia significativa de Mg, hecho que se atribuye a la existencia de un substrato dolomítico.

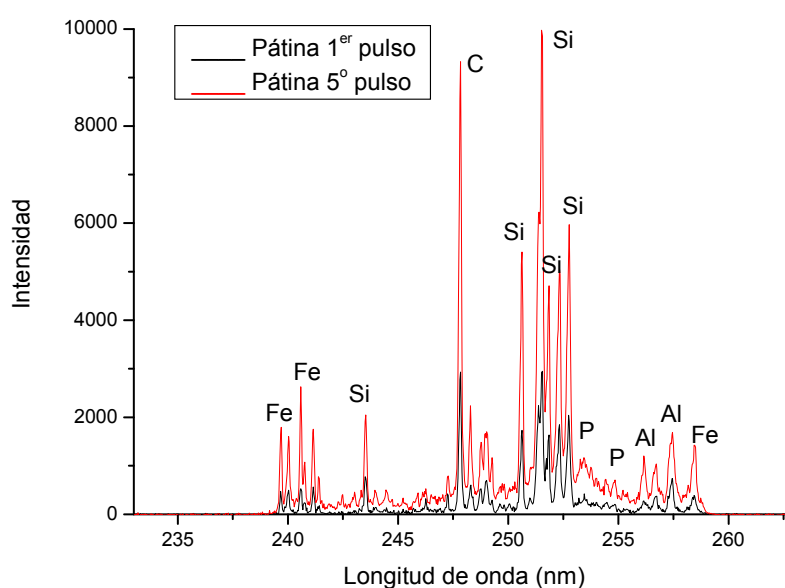


Fig. 174. Análisis LIBS de la pátina de la fachada suroeste del convento de Santo Domingo (Cifuentes). Centro 250 nm.

Tabla 68. Concentraciones de los aniones analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestra del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

| Muestra (1 g/l)                                 | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Convento de Santo Domingo, fachada SE. GU-CI-03 | 5,0              | 12749,8         | -               | 30,5            | 51,8            | 41,4            | 111,8           |

Tabla 69. Concentraciones de los cationes analizados de las pátinas mediante cromatografía iónica. Muestra del convento de Santo Domingo de Cifuentes.

| Muestra (1 g/l)                                 | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|---|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Convento de Santo Domingo, fachada SE. GU-CI-03 | 0,3          | 2,9            | 12,6          | 6,7             |



#### 4.2.9 Pátinas de Guadalajara (Guadalajara)

##### 4.2.9.a Localización e historia. Contexto

Guadalajara (coordenadas UTM: 30T 485746, 4498340) se encuentra en el extremo suroeste de la provincia de Guadalajara y es capital de la misma. Con respecto de Madrid se encuentra aproximadamente a 40 Km al noreste de ésta. Se sitúa al este del río Henares, en la cuenca alta del río Tajo en un enclave geoestratégico en el paso natural entre la submeseta castellana y el valle del Ebro. Geológicamente la ciudad se sitúa sobre el borde de un terreno del Plioceno que se enfrenta al valle cuaternario **(Herrera Casado, 1992)**. El río Henares, que discurre sobre una fractura del Plioceno-Cuaternario, ha ido labrando una serie de terrazas lo que hace que la altitud de la ciudad de Guadalajara varíe desde los 669 m a los 800 m.

Guadalajara fue fundada por Al Faray ibn Massarra Ibn Salim denominándose Madinat al-Faray (ciudad del Faray) y al río que le baña Wadi-l-Hiyara (río de las piedras). Se fundó como un lugar defensivo y de vigilancia, ya que se encontraba en una situación elevada y rodeada de dos profundos barrancos. Formaba parte de la Marca Media, es decir, una de las fronteras (o marcas) del Al-Andalus con los reinos cristianos del Norte. Desde el siglo VII hasta el momento de la reconquista definitiva en el siglo XI, el territorio de Guadalajara sufrió frecuentes incursiones por parte de los ejércitos castellanos. La ciudad de Guadalajara permaneció amurallada hasta el siglo XIX con una muralla hecha a base de tapial y guijarros debido a la escasez de piedra de cantería cercana. Bajo el reinado de Alfonso VII Guadalajara fue declarada ciudad realenga, es decir, que se encontraba bajo señorío y tutela directa del rey de Castilla y se le concedió un fuero pasando a ser cabeza de Común que suponía un extenso territorio que comprendía La Alcarria y la Campiña del Henares. Durante los siglos XII al XV la ciudad continuó creciendo ininterrumpidamente pasando a ser punto de importancia en la historia de la Mesta. De hecho, Alfonso X “el Sabio” creó dos ferias en ella y en 1460 Enrique IV le entregó el título de ciudad **(Herrera Casado, 1992)**.

La historia de Guadalajara está íntimamente ligada a la de la familia Mendoza, familia numerosa, oriunda de Álava, que llegó a Guadalajara en el siglo XIV gozando del favor de los reyes castellanos. Y a su vez la historia de esta familia está fuertemente ligada a la historia del Palacio del Infantado de donde se han tomado las muestras de pátinas. La

llegada de la familia Mendoza atrajo a numerosas familias nobles del norte de la península. Pusieron su corte de justicia como señores de 50.000 vasallos y de un territorio que llegaba hasta las orillas del Mar Cantábrico, cuyas salas de audiencia se encontraban en las salas bajas del Palacio del Infantado. En este mismo palacio también se encontraban las oficinas de Hacienda. Además crearon todo el lujo de una corte.

La familia construyó grandes palacios como el del Cardenal, el de Mendoza y el del Infantado, y templos como el de Los Remedios o la remodelación del de Santa María. Dentro de la casa de los Mendoza destaca don Íñigo López de Mendoza que recibió en 1445 el nombramiento de marqués de Santillana y conde del Real de Manzanares siendo además una de las figuras claves de la entrada del Renacimiento en España.

El primer Mendoza, don Gonzalo Yáñez de Mendoza, llegó a Guadalajara en el siglo XIV casándose con doña Juana de Orozco (**Herrera Casado, 1975**). Su hijo Pero González de Mendoza heredó los señoríos de Hita y Buitrago. Don Pero comenzó a construir sus casas mayores en el lugar que hoy ocupa el Palacio del Infantado. Don Diego Hurtado de Mendoza hijo de Pero al casarse con Doña Leonor de la Vega incorpora la familia territorios en Santander, Santillana y Liébana. Su hijo don Íñigo López de Mendoza consiguió los títulos de conde del Real de Manzanares y marqués de Santillana en 1445.

El hijo de éste, don Diego Hurtado de Mendoza, sirvió al rey Enrique IV y posteriormente a los Reyes Católicos quienes le destacaron como el principal caballero a su servicio. Enrique IV le concedió las villas de Salmerón, Valdeolivas y Alcocer conocidas como del Infantado por haber pertenecido a distintos infantes de la corona castellana y, posteriormente, los Reyes Católicos le nombraron duque de estas tierras (**Herrera Casado, 1975**).

Fue su hijo don Íñigo López de Mendoza, segundo duque del Infantado y tercer marqués de Santillana, quien decidió construir el Palacio del Infantado sobre el solar donde se ubicaba la anterior casa de los Mendoza. Don Íñigo López de Mendoza fue embajador en Roma ante el Papa Inocencio VIII y mantuvo cordiales relaciones con el rey Fernando de Nápoles. De su estancia en Italia trajo el arte renacentista que con él tiene su primer defensor y admirador en España. En 1480 inició la construcción del Palacio del Infantado sobre las antiguas casas de su familia y en 1496 ya habitaba en él.

El séptimo duque del Infantado, Don Rodrigo Díaz de Vivar Sandoval y Mendoza (1614-1657), consiguió sumar a sus títulos el ducado de Lerma, fue embajador en Roma

ante el Papa Inocencio X y gobernador y capitán general de Sicilia. Además, mantuvo relaciones cordiales con el rey Fernando III de Nápoles (**Herrera Casado, 1975**).

A partir de su muerte, heredándolo su hermana, duquesa de Pastrana, los Mendoza se trasladaron a Madrid dejando Guadalajara y sus tierras del Henares prácticamente abandonadas. En el siglo XIX el 15º duque dilapidó toda la fortuna acumulada por su familia durante siglos de la que solo se salvó el Palacio del Infantado, que donó parcialmente al estado para albergar el Colegio de Huérfanas de Guerra (**Herrera Casado, 1992**).

Retomando la historia de Guadalajara propiamente dicha ha de mencionarse que en el siglo XVI la ciudad tomó parte en la guerra de las comunidades que fue rápidamente reprimida y que en el año 1559 se celebraron las bodas entre Felipe II e Isabel de Valois en el Palacio del Infantado por deseo de Felipe II. En el siglo XVII tras haberse trasladado los Mendoza a Madrid cobró fuerza en Guadalajara la figura de los corregidores, nombrados directamente por el rey, y que pasaron a gobernar la ciudad. Los corregidores eran nombrados por tres años y siempre eran personas de fuera de la ciudad.

Durante el siglo XVII, Guadalajara sufrió la descapitalización y la progresiva despoblación. La guerra de Sucesión afectó a Guadalajara ya que en 1705 las tropas del rey Felipe de Borbón pasaron por la ciudad y en 1706 Madrid fue tomada por el Archiduque Carlos, convirtiéndose el valle del río Henares en campo de batalla. Guadalajara fue tomada por el ejército austriaco el 14 de julio de 1706 que la abandonó en Agosto en su marcha hacia el Norte. Se quemaron la mitad de los edificios de Guadalajara y las casas, conventos y palacios quedaron semiarruinados. Para sacar a la ciudad de la situación en que quedó tras la guerra, Felipe V instauró en ella la fábrica de paños lo que hizo que Guadalajara resurgiera durante la segunda mitad del siglo XVIII. En mayo de 1808 la ciudad fue ocupada por las tropas de Napoleón ocupando los conventos y quedando la fábrica de paños paralizada. Hasta el año 1813 en que quedó libre, fue ocupada intermitentemente por franceses y por la guerrilla de Juan Martín Díaz el Empecinado. Tras su liberación numerosos edificios habían sido quemados o destruidos. La desamortización de Mendizábal produjo una profunda transformación de la ciudad dedicando numerosos palacios y conventos a edificios de uso público mientras que otros fueron directamente derruidos. Sin embargo el Palacio del Infantado no se vio afectado por esta medida. Guadalajara también fue afectada durante la guerra civil



sufriendo un intenso bombardeo aéreo en el que tres bombas incendiarias cayeron sobre el Palacio que ardió durante tres días seguidos (**Herrera Casado, 1992**).

De los edificios de Guadalajara se tomaron muestras de pátina en el Palacio del Infantado (Fig. 175). Es oportuno mencionar en este punto que en la bibliografía consultada se hace referencia a la presencia de pátinas en el Palacio del Infantado, pero sin que los autores las hayan entendido del mismo modo en que se hace en esta tesis; así **Layna Serrano (1941)** menciona que la fachada del Palacio del Infantado se encuentra:

- “...labrada en fina piedra caliza de Tamajón a la que el sol de los siglos procuró la atractiva **pátina de color oro viejo**”.

Y por su parte **Herrera Casado (1975)** escribe:

- “... al igual que aquellos que en el siglo XV tallaron la **dorada** piedra de Tamajón”.
- “... la fachada debe ser contemplada al atardecer, cuando el sol en caída ilumina de soslayo las piedras venerables, dándoles un más acentuado **tono dorado** y resaltando mediante un suave juego de luces y sombras, el auténtico valor decorativo de sus ornamentos”.

Así pues, mientras que Layna Serrano asume que se trata de una pátina presente en la piedra, la idea de Herrera Casado es que la piedra en sí es la que es de color dorado. En este ejemplo se aprecia muy claramente la confusión que puede crearse entre las personas que son ajenas al conocimiento de este material y también la importancia que presentan las pátinas desde el punto de vista decorativo y evocador.

El Palacio del Infantado se construyó en años de transición lo que produjo una mezcla de estilos gótico, mudéjar y renacentista lo que lo convierte en un ejemplar único (**Layna Serrano, 1941**). Empezó a construirse en 1480, y en 1483 estaba ya terminada la fachada; poco después se terminó el Patio de Honor o de los Leones (Fig. 175 c y d) mientras que las obras del interior se llevaron a cabo entre los años 1485 y 1497. El palacio se encontraba finalizado por completo a finales del siglo XV (**Herrera Casado, 1992**). De hecho en el salón de linajes se apunta que fue concluido en 1492 (**Layna Serrano, 1941**).



Fig. 175. a y b). Imágenes de la fachada principal del Palacio del Infantado. Se aprecia cómo la fachada varía su tonalidad dependiendo del ángulo de incidencia de la luz solar; c y d) Imágenes del Patio de los Leones del Palacio del Infantado.

El diseño y dirección de las obras fue realizado por Juan Guas, arquitecto y diseñador de gran importancia durante el siglo XV que también trabajó en el castillo del Real de Manzanares y en el monasterio toledano de san Juan de los Reyes, y Egas Cueman, decorador y tallista. Juan Guas era de origen bretón y traía consigo el estilo gótico europeo; pero una vez en España se vio influido por el arte mudéjar que era la tendencia de moda en la época en España pasando a ser el arquitecto más representativo del estilo gótico-mudéjar. Egas Cueman vino desde los Países Bajos con su hermano Hanequín de Bruselas de quien se le considera discípulo. Fue responsable de los complicados y ostentosos temas que la arquitectura que Juan Guas precisaba. Juan Guas se hizo cargo de la obra desde 1480 a 1483 y al marchar éste lo hizo Lorenzo de Trillo desde 1484 a

1497 (**Herrera Casado, 1975**). En febrero de 1493 se tiene noticia de la contrata de materiales, obligándose a los vecinos de Guadalajara Pedro de Almazán y Pedro de Marquina a suministrar cien almudís<sup>11</sup> de cal para las obras; el 16 de febrero a Bartolomé Redondo y Pedro de Guadalajara, vecinos de Cantalojas, a traer 300 carretadas de piedra tosca; el 6 de Marzo, a Juan de Esteban Sánchez, Bernal García y Sebastián “el tío” a traer 100.000 ladrillos; el 8 de Noviembre a Pedro García del Campillo y Gil García, vecinos de Rascafría, a entregar 170 y después 111 carretadas de piedra blanca de la cantera de Tamajón, todo ello para las obras de las caballerizas; los sillares labrados tanto para paramentos exteriores como para entablamentos de las galerías, arcos y columnas de éstas, los suministró Juancho de Garnica, cantero vecino de Tamajón según cartas de obligación fechadas a 30 de Abril y 27 de Junio de 1496, en las que además se establece que quien dirigía los trabajos era el maestro Lorenzo de Trillo. Martín de Zapata labró muchos de los capiteles. El 23 de Agosto de 1496 el pintor vecino de la ciudad Antonio Gracia fue mandado por el duque pintar “*la cubierta de vigas y chillas y çintas y verdugos y monadas de la quadra de los albahares todo el sielo de cabo a cabo asy por los lados de las vigas como por todas las otras partes, con que sea obligado de la obra y pintura Romana*” detalle que indica que se quiso hacer una decoración del estilo del Renacimiento (**Layna Serrano, 1941**).

La importancia que durante varias centurias tuvo la familia Mendoza en España se reflejó en la ostentabilidad del Palacio. En el se alojaron los Reyes Católicos en el año 1487 cuando ya el caserón era habitable. Felipe el Hermoso y doña Juana “la Loca” en el año 1502. En 1525 se hospedó como prisionero el rey Francisco I de Francia a quien se le tributó un recibimiento memorable y el cual quedo maravillado de las riquezas que poseía el palacio. El emperador Carlos V se alojó en diferentes ocasiones (1533, 1535 y 1543). Felipe II, en el año 1560, festejó allí su boda con Isabel de Valois. En el siglo XVII la presencia de la casa del Infantado había venido a menos pero aún así recibió las visitas de Felipe IV en 1626 y 1632, Carlos II en 1679 y Felipe V en 1710 (**Herrera Casado, 1975**).

El Palacio del Infantado se mantuvo con su forma primitiva hasta la llegada del quinto duque del Infantado, Iñigo de Mendoza, que decidió ampliarlo para dotarlo de más habitaciones para su familia, y comenzó una serie de obras en 1570 que se

---

<sup>11</sup> Almudí: medida de capacidad de áridos equivalente a seis cahíces. Cahíz: Medida de capacidad para áridos, de distinta cabida según las regiones.

prolongaron hasta el final del siglo (**Layna Serrano, 1941**). Influido por las normas clasicistas del segundo Renacimiento, abrió una puerta secundaria en la fachada a la derecha de la principal, sustituyó el antepecho de piedra calada de la fachada por uno de hierro, tabicó la galería alta abriendo pequeñas ventanas y cambió las antiguas ventanas por balcones con guarnición clásica, retiró todos los artesonados de las estancias que dan a la fachada para disponer de dos pisos donde solo había uno, desmochó los pináculos góticos y para dar luz a la parte de arriba abrió una línea de nuevos balcones. En el patio levantó el piso metro y medio para hacer unos sótanos, e introdujo las columnas dóricas lisas en la columnata baja del patio. Estas reformas, en estilo herreriano, fueron dirigidas por Acacio de Orejón, y junto a él actuaron los maestros de cantería y entalladores Pedro de Ribera, Juan Salba, Pedro de Medinilla, Juan Sánchez y Juan de Ballesteros (**Herrera Casado, 1975**).

A comienzos del siglo XVII la sexta duquesa doña Ana de Mendoza añadió al palacio su cuerpo oriental, más estrecho debido a la proximidad con la iglesia de Santiago y eliminó la torre que se encontraba sobre el extremo de la fachada norte (**Herrera Casado, 1975**). No se registran obras posteriores, debido al abandono en que fue dejado, hasta 1879. En 1878, el duque de Osuna e Infantado, don Mariano Téllez-Girón y Beaufort realizó una venta-donación al Ministerio de la Guerra para que se instalara el Colegio de Huérfanos de la Guerra conservando el derecho de retroventa si el Ministerio no lo destinaba a tal fin. Así, en 1879, para acondicionarlo a sus nuevas funciones, se amplió el pabellón del este, realizado por la sexta duquesa y se colocó un jardincillo delante de la fachada con arboleda y un poyete rematado en verja que restaba posibilidades de observar la fachada. El 6 de Diciembre de 1936 sufrió un bombardeo durante la guerra civil cayendo varias bombas incendiarias que destruyeron las techumbres, y parte del palacio que estuvo ardiendo durante tres días.

Tras la guerra civil volvió a posesión del duque del Infantado y del Ayuntamiento de Guadalajara. Estos donaron el palacio al Ministerio de Educación Nacional para que a cambio de ciertos derechos, que en el caso del duque son la utilización de una de las salas de la planta baja y del ayuntamiento la celebración de actos municipales y de tipo cultural; se restaurara totalmente, y se destinara a Casa de Cultura, con archivo, biblioteca, salón de actos, salas de exposiciones y museo (**Herrera Casado, 1975**).

A partir de 1961, el Estado español, por cuenta de su Ministerio de Educación y Ciencia, y de las Direcciones Generales de Bellas Artes restauró el Palacio del Infantado

dotándole para uso cultural de la ciudad y la provincia. En esta restauración participaron el arquitecto José Manuel González Valcárcel, el encargado de obras don Félix del Rey y los maestros canteros don José del Sol, don Francisco de Antoral y don Pedro Ruiz **(Herrera Casado, 1975)**.

El Palacio del Infantado se encuentra hoy al comienzo de la avenida del Ejército, entrada principal de Guadalajara, con una visibilidad completa de la fachada debido a la plaza que se abre a sus pies **(Herrera Casado, 1975)**. La gran fachada occidental tuvo en su origen una amplia plaza delante. La fachada, a pesar de la influencia de los distintos estilos, se debe catalogar dentro de las obras góticas **(Layna Serrano, 1941)**, y se caracteriza por aunar partes constructivas propias de la arquitectura civil junto con otras características de las fortalezas, arquerías del Gótico, cornisas de marcado carácter morisco y detalles que muestran alguna influencia del Renacimiento y los balcones clasicistas mandados construir por el quinto duque. En ella aparece la puerta descentrada, situada al extremo interno del tercio izquierdo y se remata con el gran escudo ducal de los Mendoza. El resto de la fachada, toda ella construida con sillar de Tamajón **(Layna Serrano, 1941; Herrera Casado, 1992)**, se cubre con ornamentación de cabezas de clavos distribuidos en una ideal red de rombos, un tema derivado directamente del arte árabe **(Herrera Casado, 1992)**. Un zócalo de piedra porosa procedente de Horche (Guadalajara) hace las funciones de basamento del conjunto **(Herrera Casado, 1975)**. En tiempos estuvo inclinado, formando un talud de sillares que impedía que el agua de lluvia pasara hacia los cimientos, pero posteriormente durante la reforma del quinto duque, se verticalizó. La puerta está flanqueada por dos gruesas semicolumnas cilíndricas apoyada en basas cuadradas. Cubren toda su superficie una fina trama de rombos, entre los cuales aparecen medias esferas, siendo repetición miniaturizada del orden de las cabezas de clavo del resto de la fachada. Rematan estas columnas en volada cornisa de salientes mozárabes, que se une sobre el resto de la puerta en friso corrido. En la superficie rectangular que limitan estas columnas y el friso, se encuentra la puerta que goza de dos estructuras diferentes, pues el total de su forma con un arco apuntado, cuya rosca presenta, entre molduras, una frase tallada en letra gótica alemana, en la que según **De Santiago Fernández y De Francisco Olmos (2006)** se lee: “[el señor mui manifi]co \* don Iñigo lopes \* de \* mendoca duque segundo del \* infantazgo \* mando haser est[a obra ¿en MCCCCCLXXX?]”. A dos tercios de su altura se remata el vano de la puerta propiamente

dicha, mediante arco conopial mixtilíneo muy rebajado, que descansa en ménsulas de talla vegetal y se decora con bolas y cardinas. Ese tercio superior está ocupado por un tímpano de profusa ornamentación gótica. Sobre las puertas se encuentra el sello del gran escudo ducal. La reforma del quinto duque, como se ha mencionado anteriormente, hizo que se abrieran algunas ventanas y una puerta en las salas bajas que, en su primitiva construcción, no tenían comunicación alguna con el exterior. También se sustituyeron ventanas del segundo vano por balcones. La línea superior de la fachada consiste en un corrido y volado friso a manera de mozárabe estalactítico. Sobre una faja de bolas que le sobremonta, se desarrolla la galería de ventanales y garitones o escaraguaitas. Por último mencionar que el 6 de Enero de 2007 se adjudicaron las obras de restauración del Patio de los Leones (**BOE 06/01/2007**).

#### 4.2.9.b *Descripción de las pátinas y el substrato pétreo*

Se observaron restos de pátinas principalmente en las zonas protegidas de los elementos ornamentales de la fachada principal (Fig. 176 a). Se tomaron muestras de las columnas de la entrada principal (orientación noroeste) (Fig. 176 b). En la tabla 70 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato. La diferencia entre el substrato y la pátina se observa de forma clara en las figuras 177-179. El color de la pátina está caracterizado por un índice de amarillo alto, 40 unidades y por un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto al substrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. El substrato presenta mayor luminosidad que la pátina.

El análisis mineralógico revela que el substrato de la pátina está compuesto por calcita mientras que en la pátina se detecta la presencia de whewellita, hidroxiapatito, calcita y yeso. Mediante el análisis microscópico se determina que el substrato es una caliza micrítica que presenta cemento esparítico tipo blocky (Fig. 180). El estudio de las pátinas mediante esta técnica reveló que están compuestas por tres capas. La capa más externa de color oscuro presenta un espesor mínimo, medio y máximo de 40, 70 y 200  $\mu\text{m}$ . Es una capa bastante heterogénea y sin estructura interna definida (Fig. 180).



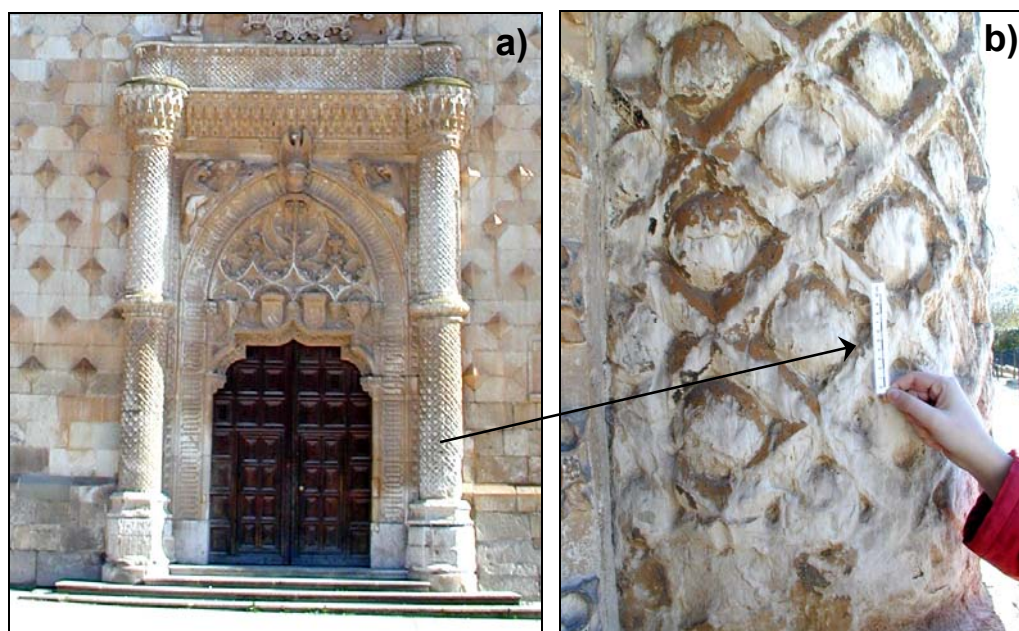


Fig. 176. a). Imagen de la puerta principal del Palacio del Infantado; b) detalle de una de las columnas de la entrada principal de dónde se tomaron muestras.

Tabla 70. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en las muestras del Palacio del Infantado.

| Muestras   | $L^*$            | $a^*$           | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|--|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Palacio del Infantado.<br>Fachada principal (NO)         | $63,33 \pm 0,01$ | $5,41 \pm 0,01$ | $21,22 \pm 0,01$ | $21,89 \pm 0,00$ | $40,30 \pm 0,01$ | $-20,09 \pm 0,01$ |
| Palacio del Infantado<br>Fachada principal.<br>Substrato | $77,36 \pm 0,02$ | $2,80 \pm 0,02$ | $14,64 \pm 0,03$ | $14,91 \pm 0,03$ | $25,20 \pm 0,04$ | $-0,62 \pm 0,09$  |

Notas: Tonos rojos ( $+a^*$ ), tonos verdes ( $-a^*$ ), tonos amarillos ( $+b^*$ ) y tonos azules ( $-b^*$ ). Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas.

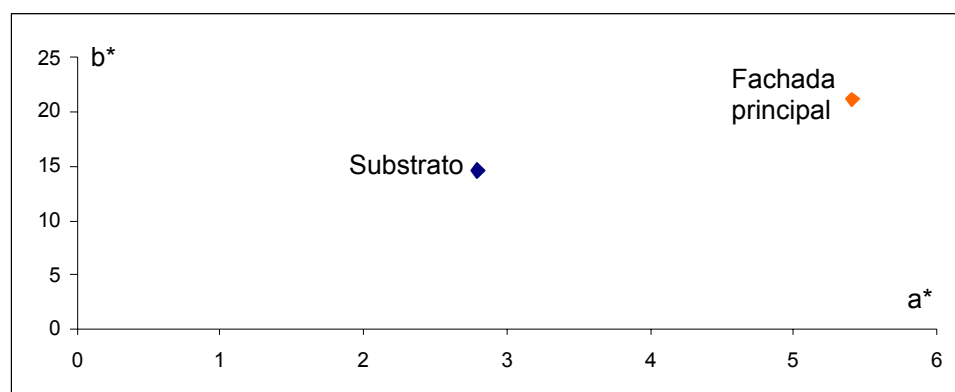


Fig. 177. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las muestras del Palacio del Infantado de Guadalajara.



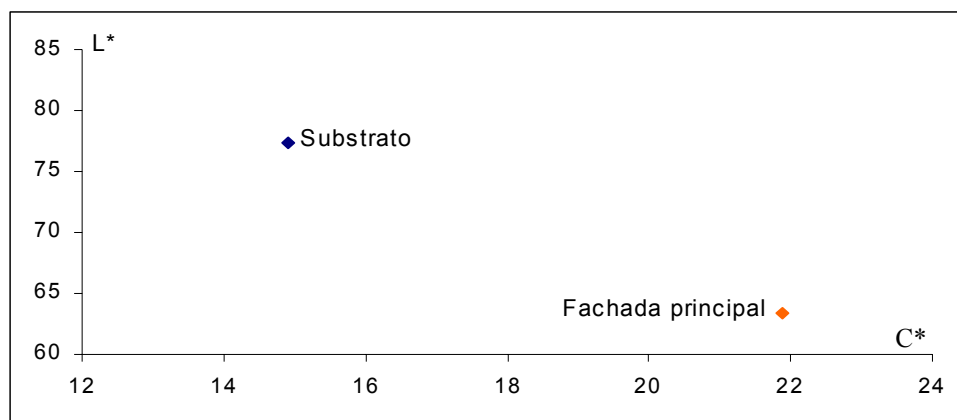


Fig. 178. Representación de la luminosidad (L\*) frente al croma (C\*) de las muestras del Palacio del Infantado de Guadalajara.

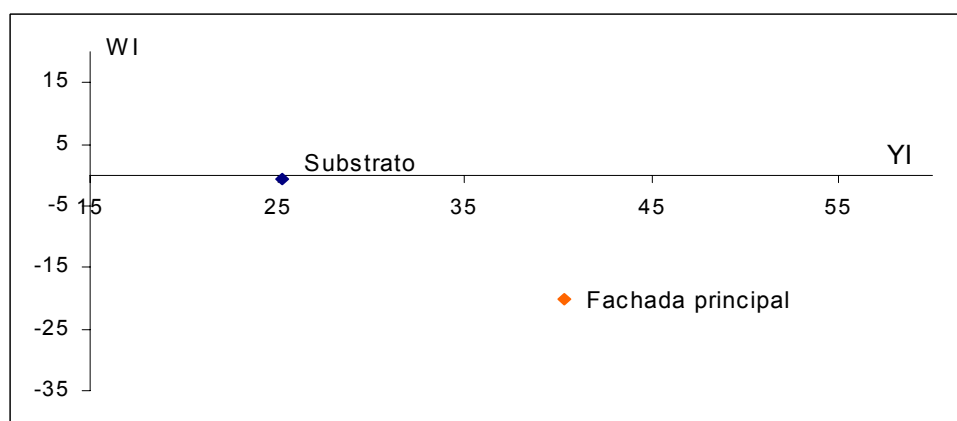


Fig. 179. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las muestras del Palacio del Infantado de Guadalajara.

La capa intermedia de color anaranjado es más homogénea que la anterior y en ella se distingue una laminación paralela a la superficie exterior (Fig. 180). Su espesor mínimo, medio y máximo es de 60, 70 y 100  $\mu\text{m}$  respectivamente (Fig. 180 b y f). Las dos capas anteriores no se adaptan a la morfología externa del sustrato. Sin embargo, la capa interna sí lo hace. Esta capa, que observada con nícoles paralelos (Fig. 180 a y d) pudiera confundirse con sustrato alterado, es claramente distinguible con nícoles cruzados dado su carácter isótropo (Fig. 180 b y f). Su espesor mínimo, medio y máximo es de 110, 150 y 200  $\mu\text{m}$  respectivamente. Si se observan estas muestras con microscopia de fluorescencia (Fig. 180 c y g) se aprecia cómo la capa externa presenta una elevada porosidad, como denota la intensidad del color verde, mientras que en la capa interna se observan fisuras incipientes perpendiculares al contacto de la pátina con el sustrato (Fig. 180 g). En la figura 181 a y b es posible observar la misma distribución en distintos puntos de la pátina con mayor aumento.

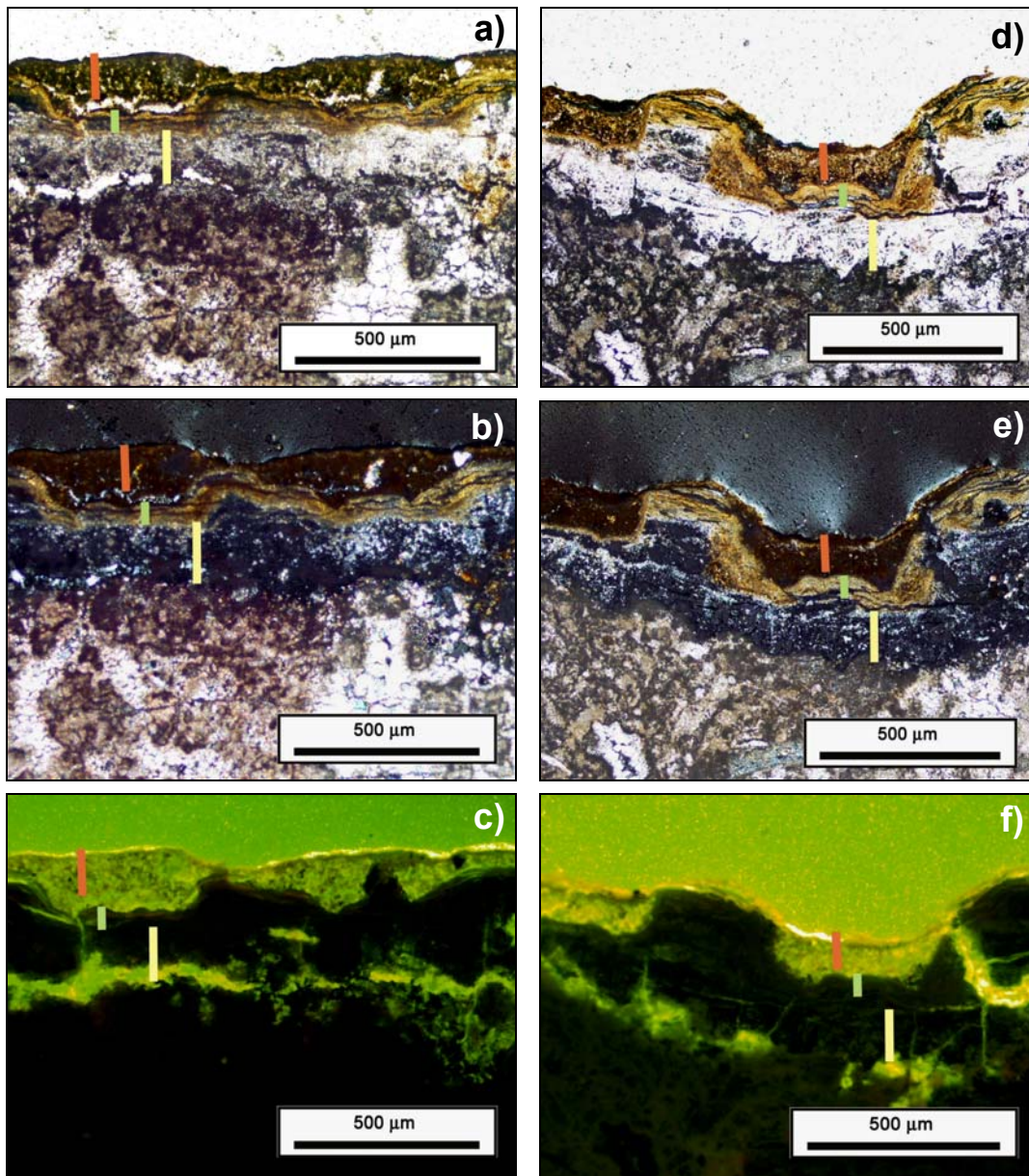


Fig. 180. Imágenes tomadas del estudio mediante lámina delgada de la pátina del Palacio del Infantado (Guadalajara) en la que se señalan con líneas de colores las tres capas descritas en el texto. Con la línea roja se encuentra marcada la capa más externa y heterogénea, con la línea verde la capa anaranjada y con la línea amarilla la capa isótropa. Las imágenes están dispuestas en dos columnas, así en la columna de la izquierda se muestra una sección perpendicular de lámina delgada tomada con nícoles paralelos (a), debajo de esta se expone la misma imagen obtenida con nícoles cruzados (b) y por debajo de la misma la imagen obtenida con microscopia de fluorescencia (c). La misma secuencia se repite en la columna de la derecha (d, e y f). Se observa como la capa intermedia presenta un carácter isótropo (b y c) mientras que la capa exterior es altamente porosa (c y f). Asimismo se observan fisuras incipientes perpendiculares al substrato en la capa interna (f).



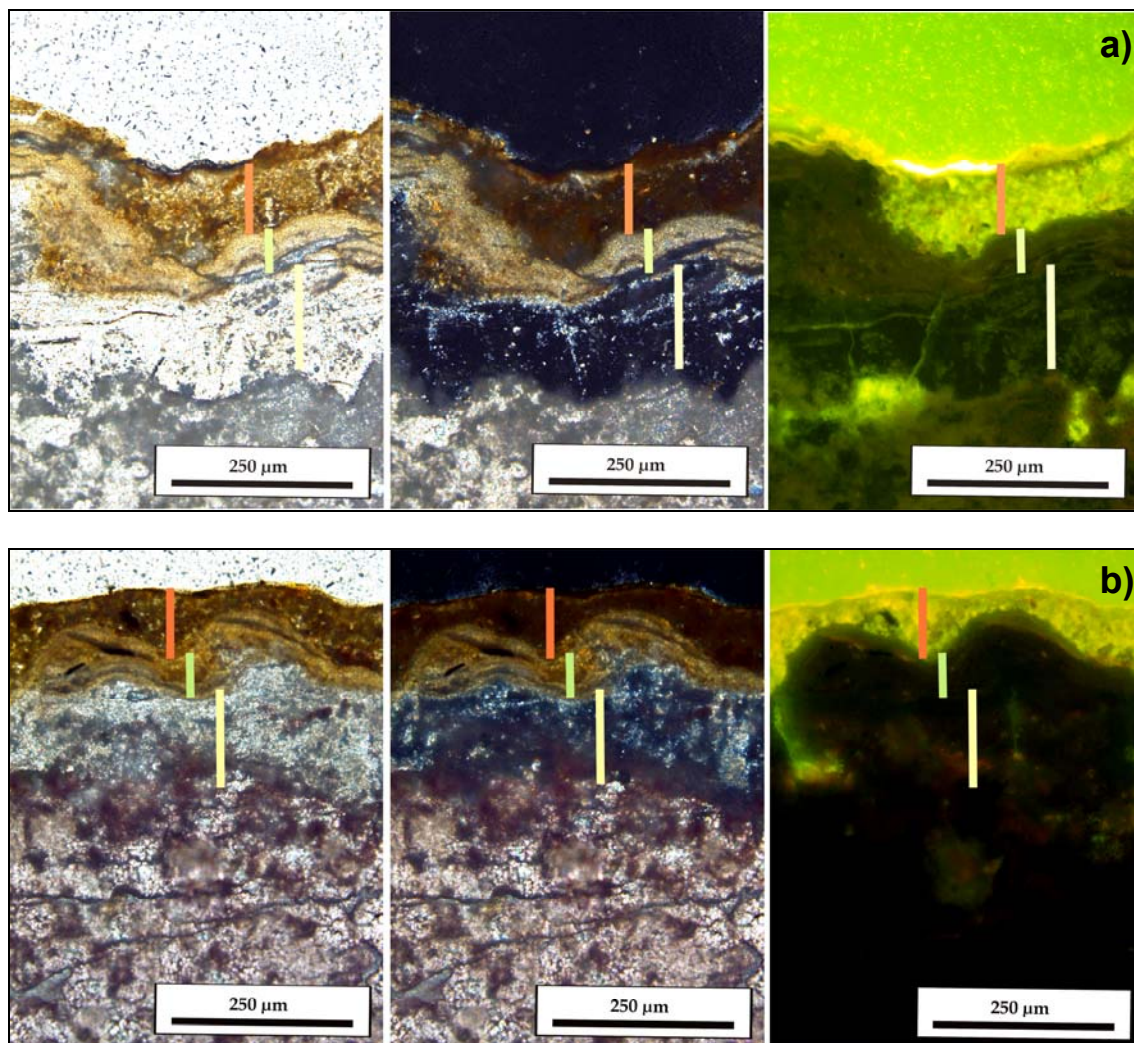


Fig. 181. Imágenes tomadas del estudio mediante lámina delgada de la pátina del Palacio del Infantado (Guadalajara) en la que se señalan con líneas de colores las tres capas descritas en el texto. Con la línea roja se encuentra marcada la capa más externa y heterogénea, con la línea verde se encuentra marcada la capa anaranjada y con la línea amarilla la capa isótropa. Las imágenes están dispuestas en dos filas (a y b), así en la imagen de la izquierda de la primera fila (a) se muestra una sección perpendicular de lámina delgada tomada con nícoles paralelos, la fotografía situada en el medio expone la misma imagen obtenida con nícoles cruzados y la de la derecha la misma la imagen obtenida con microscopía de fluorescencia. La misma secuencia se repite en la segunda fila (b). Se observan similares características a las mostradas en la figura 180 con mayor detalle al haber sido tomadas con mayor aumento.

Al estudiar estas muestras mediante microscopía electrónica se observa que la capa más externa es una masa formada por diversas partículas entre las que se encuentra cuarzo, feldespato y micas (Fig. 182) rodeados de la resina con la que se impregnó la muestra, de ahí la elevada porosidad que se apreciaba con la microscopía de fluorescencia. El análisis elemental EDS de dos de estas partículas se muestra en la figura 182 c y d. La capa intermedia (Fig. 183 a) presenta fisuras paralelas a la superficie exterior y es rica en Ca, Si y Al, además de estar compuesta por algo de hierro tal como se muestra en el espectro EDS de la figura 183 b. La capa interna es rica en P y Ca (Fig. 183 c) y presenta una estructura bastante homogénea y no muy porosa (Fig. 182 a). En la figura 183 d se muestra una tabla con los valores representativos de los espectros EDS obtenidos para las capas intermedia e interna. Se ha desestimado la opción de presentar los valores obtenidos en la capa más externa al estar formada por partículas de diversa composición.

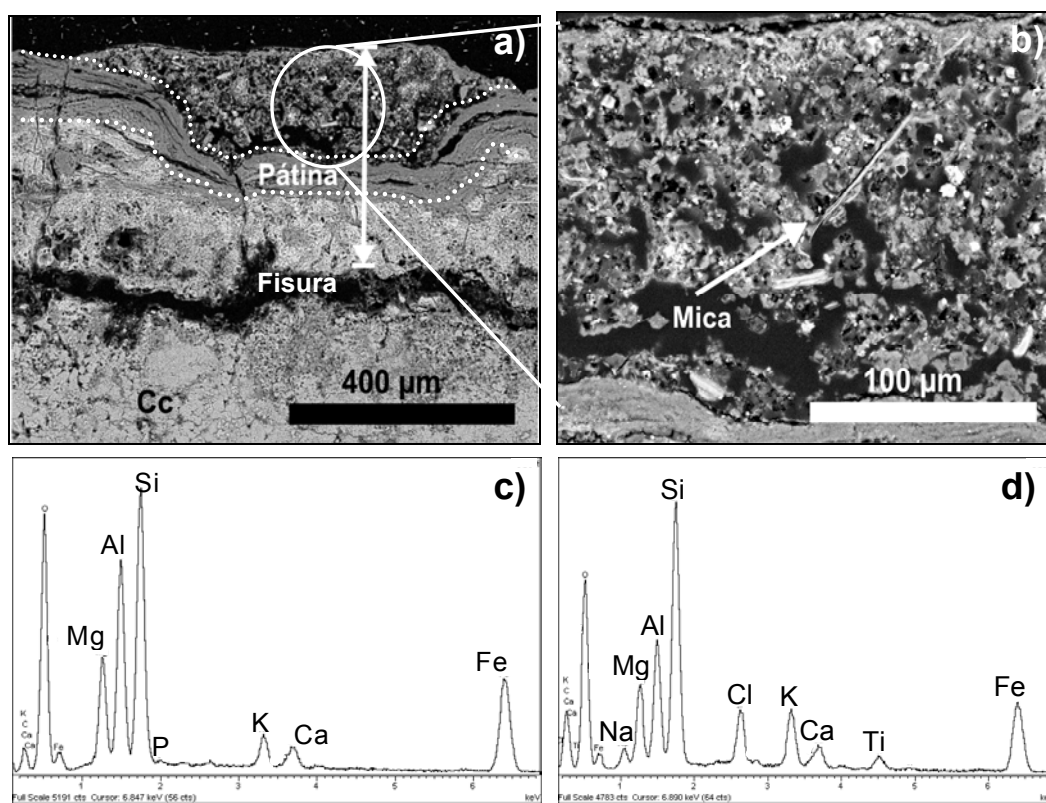


Fig. 182. a) Imagen SEM-BSE de la pátina de la fachada principal del Palacio del Infantado (Guadalajara) en la que se aprecia cómo está separada del sustrato por una fisura (espesor marcado con línea continua). Se encuentra dividida en tres capas, separadas por la línea de puntos; en la imagen b) se muestra un detalle de la capa externa en la que se puede distinguir una mica, entre otras partículas (cuarzo, feldespato). La imagen se encuentra perpendicular al eje c de la mica; c) muestra el análisis EDS de un feldespato de los que componen esta capa externa y d) muestra el espectro EDS de la mica señalada en la figura. Cc: calcita.

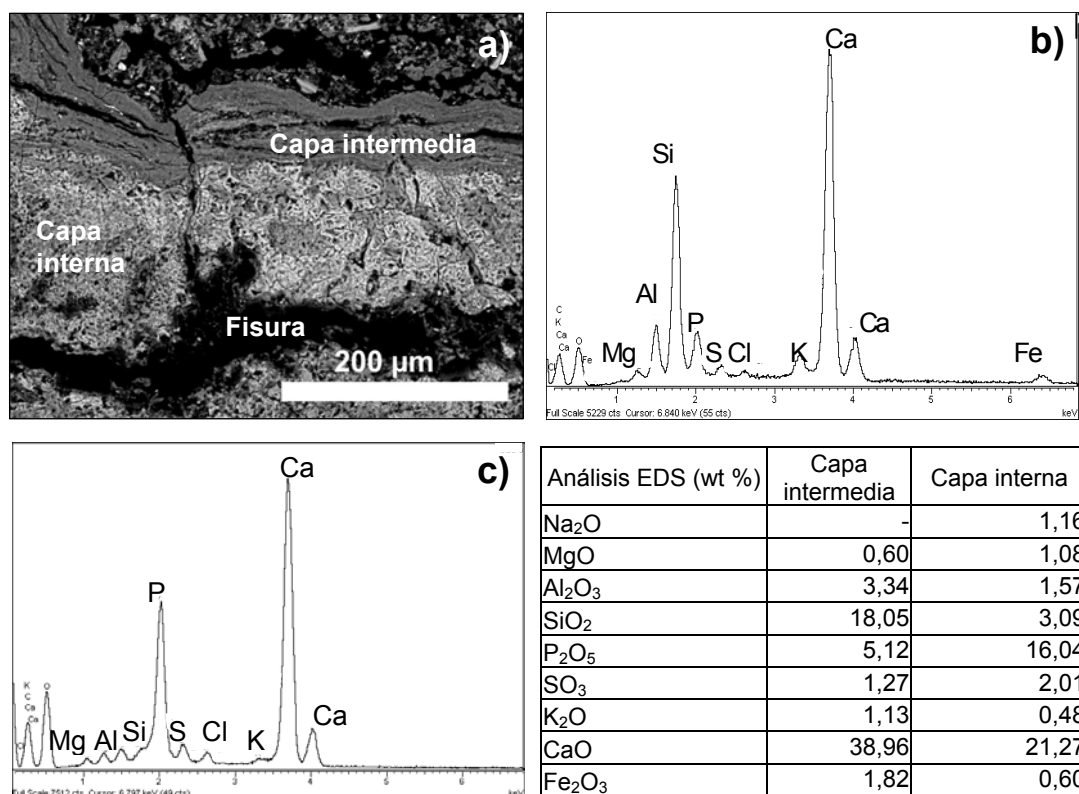


Fig. 183. Imagen SEM-BSE de la pátina de la fachada principal del Palacio del Infantado (Guadalajara) en la que se aprecia en detalle la capa intermedia en la que se puede distinguir fisuración paralela a la superficie, y la capa interna, de tono más claro y bastante homogénea; b) espectro EDS correspondiente a la capa intermedia; c) espectro EDS tomado en la capa interna; d) tabla mostrando los valores de los espectros EDS tomados en la capa intermedia y en la capa interna.

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en la tabla 71. En las dos primeras columnas de la tabla se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar mientras que en las tres últimas columnas se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S), para así poder comparar las variaciones de los distintos elementos químicos. Se observa cómo en la pátina se incrementa la cantidad de P así como la de Fe, Ti y Mn, mientras que disminuyen S, Cl y Ca. El Si también aumenta aunque en menos proporción que el P. Se registra, asimismo, un aumento en la cantidad de Zn y Sr y se detectan elementos que no aparecían en el sustrato como Cu y Pb. En la figura 184 se pueden observar las diferencias existentes entre el espectro tomado en el sustrato y el espectro tomado en la pátina.

Tabla 71. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos (2 primeras columnas) y valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca (3 últimas columnas). Muestras del Palacio del Infantado (Guadalajara).

|    | Fachada principal<br>GU-GU-01-S | Fachada principal<br>GU-GU-01-P | Fachada principal<br>GU-GU-01-P | Fachada principal<br>GU-GU-01-S | Fachada principal<br>GU-GU-01-P-S |
|----|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Si | 869                             | 984                             | 3.32E-03                        | 1.96E-03                        | 1.37E-03                          |
| P  | 684                             | 2856                            | 9.65E-03                        | 1.54E-03                        | 8.11E-03                          |
| S  | 3571                            | 1791                            | 6.05E-03                        | 8.04E-03                        | -1.99E-03                         |
| Cl | 2361                            | 1212                            | 4.09E-03                        | 5.32E-03                        | -1.22E-03                         |
| K  | 4846                            | 4706                            | 1.59E-02                        | 1.09E-02                        | 4.99E-03                          |
| Ca | 444027                          | 295993                          | 1.00E+00                        | 1.00E+00                        | 0.00E+00                          |
| Ti | 912                             | 1784                            | 6.03E-03                        | 2.05E-03                        | 3.97E-03                          |
| Mn | 432                             | 2212                            | 7.47E-03                        | 9.73E-04                        | 6.50E-03                          |
| Fe | 21618                           | 103417                          | 3.49E-01                        | 4.87E-02                        | 3.01E-01                          |
| Cu | 0                               | 183                             | 6.18E-04                        | 0.00E+00                        | 6.18E-04                          |
| Zn | 491                             | 17771                           | 6.00E-02                        | 1.11E-03                        | 5.89E-02                          |
| Sr | 310                             | 2150                            | 7.26E-03                        | 6.98E-04                        | 6.57E-03                          |
| Pb | 0                               | 376                             | 1.27E-03                        | 0.00E+00                        | 1.27E-03                          |

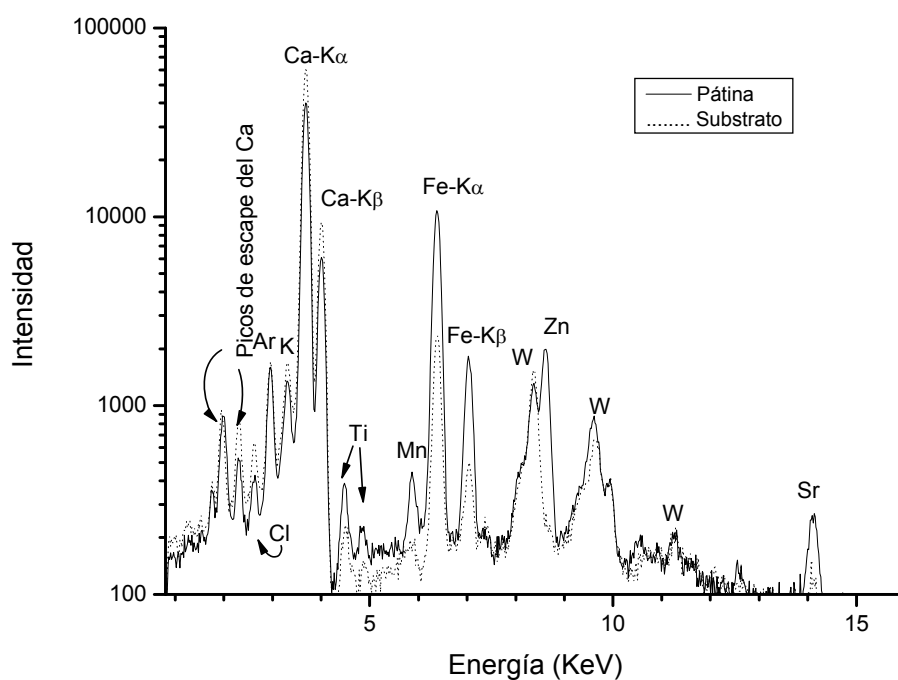


Fig. 184. Espectro EDXRF de la pátina de la fachada principal del Palacio del Infantado, Guadalajara.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca, Al, Sr y Fe. En el análisis de primer pulso la presencia de Fe era mayor y menor la de Sr, mientras que en profundidad el Fe prácticamente desaparecía y aumentaba la presencia de Sr (Fig. 185). En el substrato se detectó la presencia de Ca y pequeñas cantidades de Sr. Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al,

Fe y P en las pátinas del palacio. El P se detectó en todos los pulsos pero la intensidad del primer pulso siempre fue menor a la del resto de pulsos realizados en profundidad.

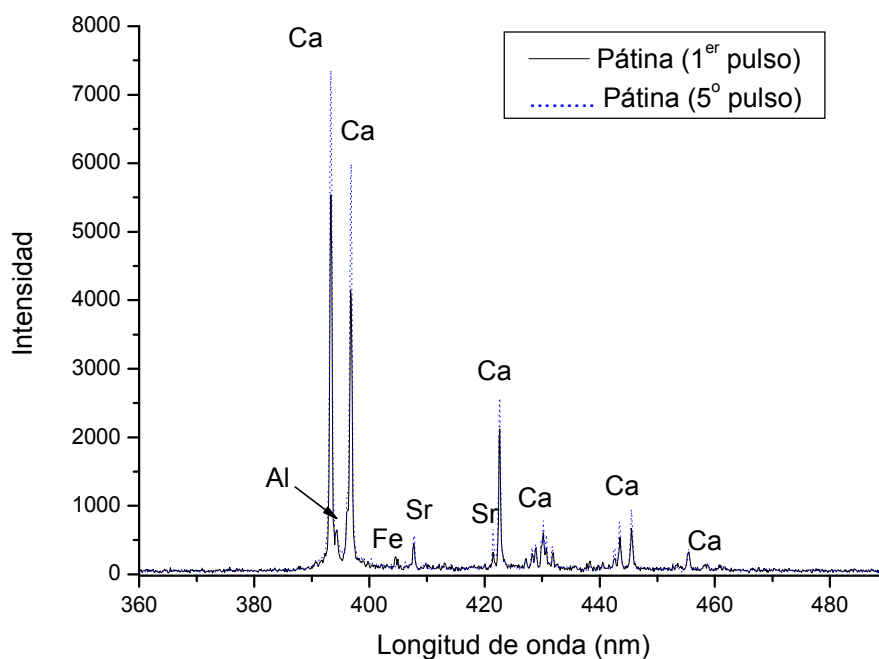


Fig. 185. Análisis LIBS de la pátina de la fachada principal del Palacio del Infantado, Guadalajara. Centro 430 nm.

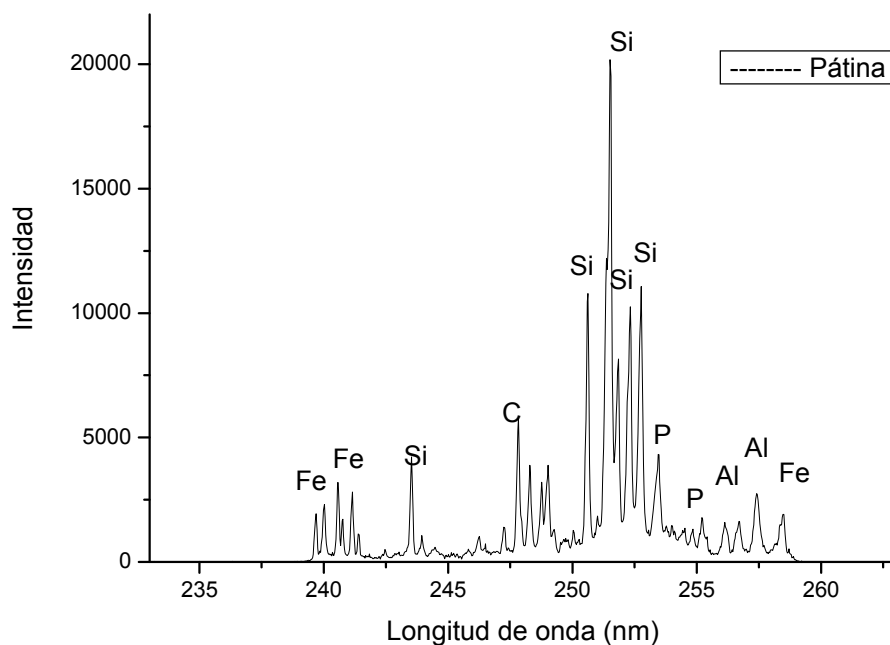


Fig. 186. Análisis LIBS de la pátina de la fachada principal del Palacio del Infantado, Guadalajara. Centro 250 nm.

No se pudieron realizar análisis mediante cromatografía iónica al no disponer de suficiente cantidad de muestra.





#### 4.2.10 Pátinas de Ciudad Rodrigo (Salamanca)

##### 4.2.10.a Localización e historia. Contexto

Ciudad rodrigo (coordenadas UTM: 29T 27986624, 4497126) se encuentra en el extremo suroccidental de la provincia de Salamanca (Castilla y León, España). Se sitúa a 86 km de Salamanca capital y a 25 km de la frontera con Portugal. Se asienta sobre un promontorio rocoso en la margen derecha del río Águeda. Todo el conjunto amurallado fue declarado monumento histórico-artístico el 29 de Marzo de 1944 (**BOE 09/04/1944**).

Aunque los vetones (pueblo de origen celta), que ocuparon el territorio hacia el siglo VI a. C., fueron los primeros en crear un núcleo de población en Ciudad Rodrigo, se encuentran restos dolménicos dentro del partido judicial de Ciudad Rodrigo, y del partido judicial de Vitigundio, uno de los núcleos más densos de sepulcros megalíticos españoles, más concretamente en las cuencas de los ríos Águeda, Yeltes y Huebra. Ptolomeo cita esta población como Augustóbriga, pero a partir del siglo II a. C. es conocida como Miróbriga (**Sendín Calabuig, 1995**). Después de la colonización romana se produce el decaimiento de la ciudad debido a continuas luchas hasta que en el siglo XII renace con el nombre de Ciudad Rodrigo siendo uno de los primeros puntos de la repoblación llevada a cabo durante la reconquista. Fue el conde don Rodrigo González Girón quien durante el reinado de Alfonso VI de León reedificó y repobló el antiguo núcleo de población ya existente. Se dice que el nombre de Ciudad Rodrigo se debe precisamente al conde don Rodrigo González Girón. Durante el reinado de Fernando II de León se llevó a cabo la repoblación definitiva, se construyeron las murallas, se creó una diócesis propia y se fundó la iglesia-catedral (**Sendín Calabuig, 1995**). En la transformación de Ciudad Rodrigo como ciudad episcopal tuvo una influencia determinante su situación político-geográfica, en la frontera con los portugueses y almohades (**Martínez Frías, 2006**). El mayor esplendor corresponde con los reinados de los Reyes Católicos, Carlos V y Felipe II (siglos XV y XVI) durante los que se construyen la mayor parte de los templos, palacios y casas señoriales. Durante la guerra de Sucesión se destruyeron más de 700 casas dentro y fuera de las murallas y posteriormente, entre los años 1810 y 1812, la ciudad fue sitiada por las tropas francesas y sufrió un intenso bombardeo que la privó de gran parte de su riqueza artística.

Entre los diversos edificios que presenta Ciudad Rodrigo, se tomaron muestras de la iglesia de San Agustín, de la iglesia parroquial de San Pedro y San Isidoro, de la Capilla de la Venerable Orden Tercera también llamada de la Tercera Orden, de la casa de los Vázquez, del hospital de la Pasión y de la catedral de Santa María (Fig. 187).

La iglesia de San Agustín pertenece al monasterio de los Agustinos que fue construido en el siglo XVI en el solar de la que fue casa principal de los Garci-López de Chaves y conserva gran parte de su primitiva traza. La iglesia consta de una sola nave y cabecera poligonal. Su construcción comenzó en 1547 y no terminó hasta 1588 siendo costeada por Juan Chaves de Herrera. Se sabe que trabajaron en su construcción Pedro de Ibarra a partir de 1558 y Juan de la Punet hacia 1581 (**Sendín Calabuig, 1995**). La iglesia parroquial de San Pedro y San Isidoro es consecuencia del auge constructivo que se produjo durante los tiempos de Fernando II de León (**Sendín Calabuig, 1995**). Esta iglesia ha sufrido diversas reformas que enmascaran su primitiva traza románica. La iglesia parroquial de San Pedro y San Isidoro conserva originales uno de los ábsides de su cabecera y gran parte del muro septentrional. De estilo románico mudéjar, el ladrillo proporciona una serie de arcos ciegos, bandas y frisos de decoración. El resto del edificio es de sillería y su reconstrucción data de mediados del siglo XVI época en que las casas de los Vázquez, Chaves y Maldonado costearon la erección de varias capillas, entre ellas la Mayor. La Capilla de la Venerable Orden Tercera fue levantada en el solar de la antigua iglesia del Santo Sepulcro por los franciscanos. Es un edificio construido en el siglo XVIII de estilo neoclásico atribuido a Ventura Muiños, discípulo de Juan de Sagarbinaga. La casa de los Vázquez es una casa señorial del siglo XVI de estilo gótico que fue parcialmente restaurada en 1923 con elementos del convento de San Francisco y que actualmente alberga la oficina de correos y telégrafos. El hospital de la Pasión (S. XVI) fue fundado durante la época de los Reyes Católicos como institución benéfica. La fachada principal fue reformada en el siglo XVIII bajo la dirección de Juan de Sagarbinaga y todo el conjunto fue restaurado en la década de los 90 del siglo pasado. La catedral de Ciudad Rodrigo es de estilo Románico con transición al Gótico y fue fundada bajo la advocación de Santa María por Fernando II de León a principios del siglo XII. Fue declarada monumento nacional el 5 de Septiembre de 1889 (**Gaceta de Madrid de 16 de Septiembre de 1889**). Según **Martín Benito (2006)**, no hay unanimidad sobre la fecha exacta del inicio de su construcción, variando entre 1165 y 1190. La situación geopolítica de Ciudad Rodrigo hizo que su catedral fuera construida

**Martínez Frías (2006)** con carácter de fortaleza para adaptarse a la situación militar de la zona. De hecho en el siglo XVII se deja constancia a través de la obra de Antonio Sánchez Cabañas de la presencia de cuatro torres en la catedral **Martínez Frías (2006)**. Actualmente, presenta planta de cruz con cabecera triabsidal que se orienta hacia el Este, un claustro situado al norte y la torre catedralicia situada al oeste. Las obras se prolongaron desde el siglo XII al XIV llevándose a cabo posteriormente reformas de gran envergadura, lo que hace que muestre diversas corrientes y distintos estilos. Fernando II y su hijo Alfonso IX, últimos reyes de León, fueron los verdaderos mecenas de la catedral. Tuvo como referentes la catedral de Zamora y la basílica de San Vicente de Ávila.

La primera fase constructiva fue definida por M. Hernández Vegas (cabecera, primer cuerpo de las portadas, y muros y pilas hasta la base de las bóvedas). La segunda fase corresponde a la cubierta de las naves laterales. Con posterioridad, en tiempos de Fernando III o Alfonso X, se voltea la nave principal, mientras que el transepto no se cubre hasta el siglo XIV. El pórtico del Perdón se reorganiza según la moda del siglo XIII. En el siglo XVI se derriba la capilla Mayor y se propone su reconstrucción a Rodrigo Gil de Hontañón (**Sierra, 1995**) a quien se le atribuye la bóveda de crucería. La obra de la capilla Mayor se debió a la bonanza económica del siglo XVI según Nieto González (**Martínez Frías, 2006**) y en parte fue debida al deterioro que ésta presentaba. Su construcción, entre 1540 y 1549, tuvo varios mecenas como los antiguos obispos cardenal Tavera y Pedro Manrique y el obispo de Zamora y natural de Ciudad Rodrigo, Antonio del Águila. La nueva capilla aumentó considerablemente sus dimensiones con respecto a la anterior (**Martínez Frías, 2006**). Con el fin de añadir una girola a la catedral, por detrás de la capilla Mayor, se le pide, en 1567, al primer marqués de Cerralbo, Esteban Pacheco, que traslade la capilla que poseía, la Absidial, a otra en la fachada sur o del Evangelio; sin embargo las desavenencias producidas entre lo exigido por el Marqués y la opinión del Cabildo hicieron que jamás se construyera la girola. **Martínez Frías (2006)** afirma que incluso sería posible que parte de la capilla hubiese sido demolida puesto que constituía el arranque de la girola y que posteriormente al no realizarse esta última debió de ser reparada.

En el claustro según, Demetrio Mansilla Reollo (**Martínez Frías, 2006**), se distinguen dos épocas de construcción, una la de las alas meridional y occidental (siglos XII y XIII) y las otras dos alas ejecutadas ya en el siglo XVI por obra de Pedro de Güemes.



Fig. 187. Distintos monumentos de Ciudad Rodrigo (Salamanca); a) iglesia de San Agustín; b) iglesia de San Pedro y San Isidoro; c) capilla de la Tercera Orden; d) casa de los Vázquez; e) hospital de la Pasión; f y g) edificio consistorial; f y g) catedral de Santa María, f) fachada sur y g) fachada norte.

Las obras llevadas a cabo en el claustro en el siglo XVI se realizaron entre los años 1526 a 1534 según José Camón Aznar (**Martínez Frías, 2006**). Manuel Gómez Moreno (**Martínez Frías, 2006**) liga esta obra y a Pedro de Güemes con la escuela de Enrique Egas. En el siglo XX el claustro fue restaurado, obra que critica Mateo Hernández

Vegas (**Martínez Frías, 2006**) entre otros hechos por el: *raspado general que se hizo de todos los miembros para darles apariencia de nuevos, con lo cual es imposible distinguir lo antiguo de lo restaurado y añadido*.

La torre de campanas fue erigida en la segunda mitad del siglo XVIII por el neoclásico Juan de Sagarbinaga, último arquitecto de cuantos se sucedieron en su construcción. Según **Azofra (2006)**, la construcción de la torre se debió a los destrozos producidos por los terremotos de 1755 y 1761, debiendo comenzar las obras en el año 1764. De hecho este autor indica que es posible que la torre se construyera completamente de nueva planta, recuperando el arquitecto para su construcción la arquitectura herreriana.

Durante el siglo XIX y XX, la catedral sufrió diversas restauraciones que refieren Nieto González y Paliza Monduate (**Martínez Frías, 2006**), como son las intervenciones de Luis María Caballero y la Piedra realizadas como consecuencia del proyecto de restauración que se realizó en el año 1899 en que fue declarada monumento nacional. En estas obras se repararon las naves laterales y el rejuntado de las bóvedas. En los años 1919 y 1929 se llevaron a cabo intervenciones sobre las cubiertas por el arquitecto Joaquín Vargas y Aguirre. Se reparó también la parte norte de la fachada principal que se deterioró durante los bombardeos de la guerra de la Independencia. Emilio de Moya actuó entre 1930 y 1933 sobre la capilla del Pilar y la crujía meridional del claustro.

En el año 1998 se aprobó el Plan director de la catedral de Ciudad Rodrigo (**Díez Sánchez, 2006**) en el que se recogían entre otros el Plan de intervenciones que se iban a llevar a cabo. Entre el año 2001 y el año 2006 se ejecutó la restauración de los tres cuerpos superiores de la torre, de la cubierta de la nave principal, del crucero y de la capilla Mayor con las fachadas correspondientes hasta las cubiertas inferiores o hasta la base, la restauración de la cubierta de la nave de la epístola, de la capilla del Pilar, de la capilla de la Epístola, de sus fachadas y del atrio de las Cadenas. El 2 de Enero de 2009, la Dirección General de Patrimonio de la Consejería de Cultura y Turismo de la Junta de Castilla y León resolvió la licitación una nueva fase del Plan de intervenciones (**BOCyL de 9 de Enero de 2009**), en la que como “descripción del objeto” únicamente consta: Restauración de fachadas y cubiertas de la catedral en Ciudad Rodrigo (Salamanca).

#### 4.2.10.b Descripción de las pátinas y el substrato pétreo

En los monumentos indicados se distinguen zonas de los sillares con una cierta tinción anaranjada (Fig. 188) por lo que se tomaron muestras para constatar si se trataba de posibles pátinas aplicadas en la antigüedad. De este modo se tomaron muestras de la fachada principal de la iglesia de San Agustín (orientación NE), de la entrada principal de la iglesia de San Pedro y San Isidoro (orientación SE), de la fachada principal de la capilla de la Tercera Orden (orientación OSO), de la fachada lateral de la casa de los Vázquez (orientación N), de la fachada principal del hospital de la Pasión (orientación OSO), de la puerta de las Cadenas de la catedral de Santa María (orientación S), del absidiolo y el ábside (orientación E) y de la torre de la catedral (orientación O).

En la tabla 72 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato. Los resultados de color muestran cómo las pátinas tienen una tendencia general a presentar mayor croma e índice de amarillo, así como parámetros  $a^*$  y  $b^*$  más altos que los substratos, mientras que la luminosidad y el índice de blanco son menores. Sin embargo, existe cierto solapamiento entre los valores de algunos substratos y de las pátinas, lo que evidencia que la diferencia no es tan significativa como en los otros casos estudiados en esta tesis (Fig. 189-191). Este solapamiento está marcado por una elipse de color rojo que marca, en las figuras la nube de puntos con valores dentro del mismo rango.

La luminosidad de las pátinas varía entre 55 y 65, la croma entre 20 y 30. Los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  varían respectivamente de 5 a 12, y de 15 a 25, el índice de amarillo varía entre 37 y 49 y el índice de blanco entre -14 y -28.

Es conocido que Ciudad Rodrigo está construido en piedra arenisca (**Varas Muriel, 2000**). El análisis mineralógico de los pequeños fragmentos de substrato pétreo reveló la presencia de cuarzo, paligorskita, dolomita, moscovita, clorita y oxi/hidróxidos de Fe en el substrato de la casa de los Vázquez; cuarzo, moscovita y feldespato en el substrato de la iglesia de San Pedro y San Isidoro; cuarzo, moscovita, y paligorskita en el substrato de la capilla de la Tercera Orden, ankerita, cuarzo, paligorskita, feldespato (microclina) y yeso en el substrato del hospital de la Pasión; cuarzo, yeso, paligorskita, moscovita en el substrato de la iglesia de San Agustín; cuarzo, paligorskita, dolomita, moscovita y



ankerita en el substrato de la catedral de Santa María, además de calcita y yeso que se encontraron en una de las muestras (SA-CR-09). Por otra parte, en la catedral, una de las muestras se tomó de un contrafuerte edificado con granito (muestra SA-CR-07). El substrato de esta muestra presentaba como mineralogía albita, cuarzo, microclina, moscovita y biotita. En cuanto a la pátina, en la muestra sobre granito no se pudo extraer por separado debido a la textura del granito que al estar formado por granos minerales no muy cohesionados hacía que estos saltaran al intentar raspar la pátina. Sólo se ha podido distinguir un pico de poca intensidad con un ángulo  $2\Theta$  de  $14,88^\circ$  que podría ser atribuible al primer pico de la whewellita, pero a falta de poder comprobar los otros picos no se puede tomar como un dato concluyente.

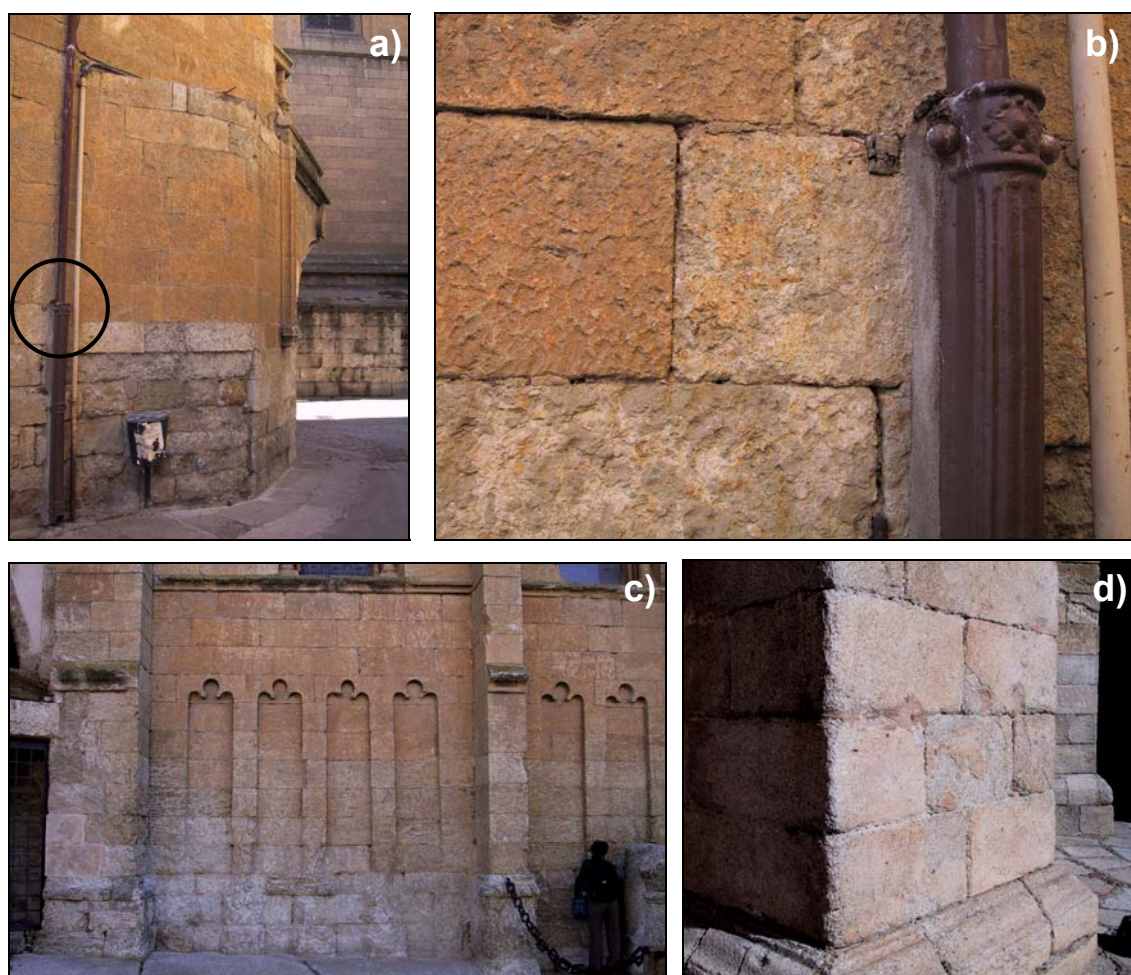


Fig. 188. a) Fachada lateral de la casa de los Vázquez en la que se aprecia la coloración anaranjada de algunos de los sillares; b) detalle de la imagen de la zona marcada con una circunferencia en la imagen a); c y d) detalle de la presencia de esta coloración en los sillares, próximos a la torre, de la catedral de Santa María; en la imagen d) se encuentra sobre los sillares de granito que constituyen uno de los contrafuertes de la catedral (ábside).

Tabla 72. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos L\*, a\*, b\*, C\* y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en las muestras de los monumentos de Ciudad Rodrigo.

| Muestras  | L*           | a*           | b*           | C*           | YI           | WI            |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| PATINAS   |              |              |              |              |              |               |
| Casa de los Vázquez -1- (N)                         | 60,04 ± 1,42 | 6,19 ± 0,72  | 19,62 ± 1,06 | 20,58 ± 1,21 | 39,30 ± 2,32 | -16,44 ± 1,87 |
| Iglesia de San Pedro y San Isidoro -2- (SE)         | 59,42 ± 3,90 | 7,51 ± 1,35  | 22,87 ± 2,69 | 24,08 ± 2,93 | 44,74 ± 3,68 | -22,62 ± 5,97 |
| Capilla de la Tercera Orden -3- (OSO)               | 61,80 ± 2,25 | 5,81 ± 1,91  | 20,18 ± 4,02 | 21,01 ± 4,38 | 39,12 ± 5,60 | -17,99 ± 8,69 |
| Hospital de la Pasión -4- (OSO)                     | 57,36 ± 3,42 | 8,68 ± 1,53  | 22,09 ± 3,04 | 23,74 ± 3,34 | 44,54 ± 3,96 | -20,72 ± 5,79 |
| Iglesia de San Agustín -5- (NE)                     | 59,99 ± 0,77 | 5,74 ± 0,83  | 18,62 ± 1,43 | 19,49 ± 1,61 | 37,58 ± 2,50 | -14,50 ± 2,90 |
| Catedral de Santa María. -6- Ábsidiolo fachada (E ) | 63,65 ± 1,62 | 7,09 ± 0,63  | 23,28 ± 1,35 | 24,34 ± 1,46 | 43,45 ± 1,76 | -24,68 ± 3,09 |
| Catedral de Santa María. -7- Ábside fachada (E)     | 61,01 ± 0,01 | 6,53 ± 0,01  | 20,99 ± 2,01 | 21,98 ± 0,01 | 41,06 ± 0,02 | -19,33 ± 0,02 |
| Catedral de Santa María. -8- Fachada lateral (S)    | 58,57 ± 1,90 | 8,91 ± 0,71  | 25,56 ± 0,56 | 27,07 ± 0,76 | 49,40 ± 1,76 | -26,77 ± 0,55 |
| Catedral de Santa María. -9- Fachada torre (O)      | 61,48 ± 3,44 | 7,45 ± 0,75  | 21,35 ± 0,97 | 22,61 ± 1,14 | 41,54 ± 2,66 | -20,11 ± 1,67 |
| Catedral de Santa María. -10- Fachada torre (O)     | 63,29 ± 1,76 | 10,90 ± 1,77 | 24,45 ± 1,53 | 26,78 ± 2,13 | 45,68 ± 2,95 | -27,19 ± 2,67 |
| SUBSTRATOS  |              |              |              |              |              |               |
| Casa de los Vázquez -1- (N)                         | 67,31 ± 0,01 | 5,09 ± 0,00  | 21,65 ± 0,01 | 22,24 ± 1,01 | 39,25 ± 0,02 | -21,63 ± 0,02 |
| Iglesia de San Pedro y San Isidoro -2- (SE)         | 59,08 ± 0,05 | 5,29 ± 0,04  | 20,54 ± 0,04 | 21,21 ± 0,05 | 41,25 ± 0,10 | -18,12 ± 0,08 |
| Capilla de la Tercera Orden -3- (SE)                | 68,36 ± 0,01 | 0,59 ± 0,01  | 10,27 ± 0,01 | 10,29 ± 0,01 | 19,95 ± 0,01 | 7,87 ± 0,02   |
| Hospital de la Pasión -4- (O)                       | 66,17 ± 0,01 | 3,42 ± 0,01  | 16,08 ± 0,01 | 16,44 ± 0,01 | 30,18 ± 0,01 | -8,06 ± 0,02  |
| Iglesia de San Agustín -5- (NE)                     | 74,69 ± 0,01 | 2,64 ± 0,01  | 14,55 ± 0,01 | 14,79 ± 0,00 | 25,80 ± 0,01 | -1,55 ± 0,01  |
| Catedral de Santa María. -6- Ábsidiolo fachada (E ) | 61,20 ± 0,08 | 4,48 ± 0,01  | 21,80 ± 0,01 | 22,25 ± 0,00 | 42,27 ± 0,03 | -20,96 ± 0,03 |
| Catedral de Santa María. -7- Ábside fachada (E)     | 59,86 ± 0,01 | 4,99 ± 0,01  | 19,25 ± 0,01 | 19,88 ± 0,01 | 38,75 ± 0,01 | -15,81 ± 0,02 |
| Catedral de Santa María. -8- Fachada lateral (S)    | 72,69 ± 0,01 | 2,05 ± 0,01  | 11,68 ± 0,01 | 11,85 ± 0,01 | 21,63 ± 0,01 | 6,10 ± 0,03   |
| Catedral de Santa María. -9- Fachada torre (O)      | 72,78 ± 0,19 | 1,88 ± 0,18  | 11,54 ± 0,18 | 11,69 ± 0,20 | 21,29 ± 0,35 | 6,75 ± 0,68   |
| Catedral de Santa María. -10- Fachada torre (O)     | 72,98 ± 0,04 | 2,80 ± 0,01  | 12,17 ± 0,01 | 12,49 ± 0,01 | 22,42 ± 0,02 | 4,72 ± 0,03   |

Notas: Tonos rojos (+a\*), tonos verdes (-a\*), tonos amarillos (+b\*) y tonos azules (-b\*). Entre paréntesis se encuentran las orientaciones de las fachadas. \*-: número de muestra.

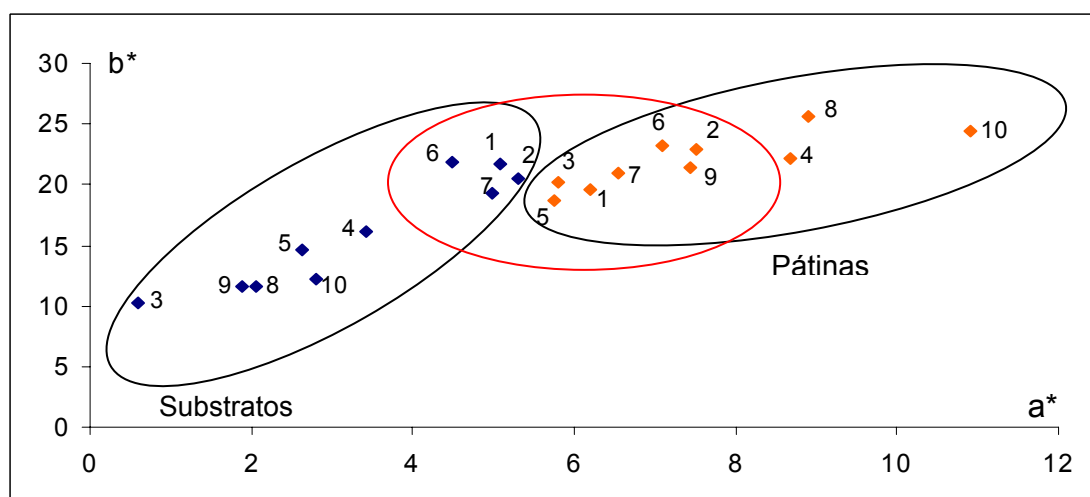


Fig. 189. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) medidas en las muestras de los monumentos de Ciudad Rodrigo.

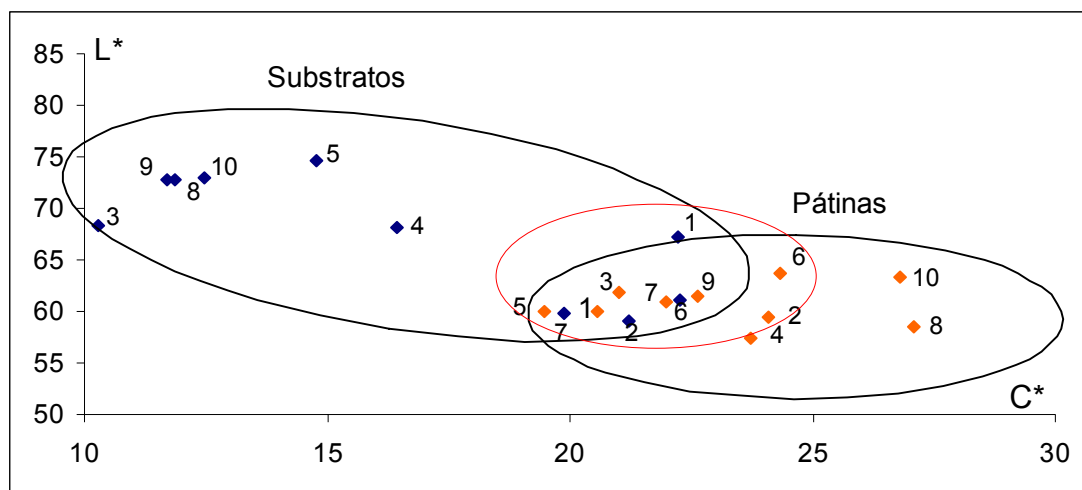


Fig. 190. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) medidos en las muestras de los monumentos de Ciudad Rodrigo.

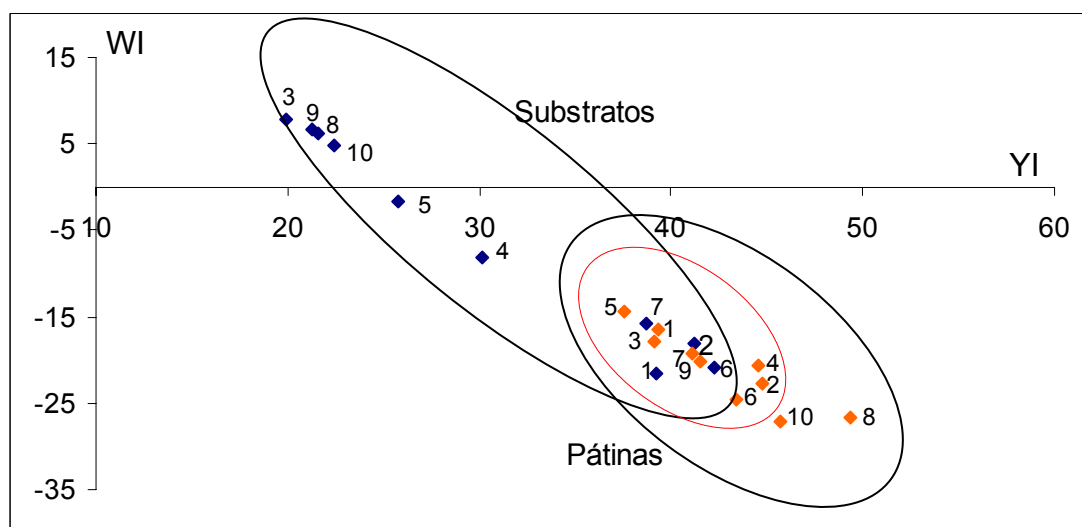


Fig. 191. Representación del índice de blanco ( $WI$ ) frente al índice de amarillo ( $YI$ ) medidos en las muestras de los monumentos de Ciudad Rodrigo.

En el resto de las muestras se ha detectado la presencia de whewellita acompañada de otros minerales característicos del substrato pétreo. Así en la casa de los Vázquez, se detectan cuarzo, dolomita, paligorskita, whewellita, anortoclasa y moscovita; en la iglesia de San Pedro y San Isidoro, cuarzo, dolomita, whewellita y paligorskita; en la capilla de la Tercera Orden, cuarzo, dolomita, illita, whewellita; hospital de la Pasión, cuarzo, ankerita, paligorskita, whewellita y moscovita; en la iglesia de San Agustín, cuarzo, whewellita y moscovita y en la catedral se detecta en todas las muestras whewellita excepto en una de ellas (muestra 6), además también se detectan cuarzo, ankerita, paligorskita, dolomita y calcita (muestra 8). De todas las muestras analizadas en la que es más evidente la presencia de whewellita es en una muestra procedente de la catedral (9). Hay que resaltar que la intensidad de los picos de la whewellita en estas muestras en general no es muy elevada.

Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los monumentos de Ciudad Rodrigo están contruidos con las denominadas “Areniscas de Ciudad Rodrigo” (Fig. 192. a y b). Se trata de unas areniscas subarcóicas eocenas en las que se encuentran desarrollados paleosuelos en los niveles superiores y donde los procesos diagenéticos – neoformación de paligorskita y encostramientos dolomíticos- son dominantes (**Varas Muriel, 2000**). Según **Varas et al. (2005)** son areniscas compuestas por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, cloritas, moscovitas y fragmentos de cloroesquistos y micaesquistos con cantidades menores de turmalina, circones y minerales opacos. La matriz primaria está constituida por clorita rica en hierro e illita. Los procesos diagenéticos produjeron el reemplazamiento de parte de los minerales primarios por dolomita, la precipitación de cemento calcítico y la neoformación de paligorskita. A parte de este tipo de rocas también se encuentran los granitos en el contrafuerte de la catedral de Santa María (Fig. 192 c y d). El estudio petrográfico muestra la existencia de cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, moscovita y biotita. La biotita además está sufriendo alteraciones transformándose en moscovita y clorita. Como accesorio se distingue rutilo.

Al observar las pátinas mediante microscopía petrográfica se observa que éstas no son similares a las estudiadas anteriormente en otras localidades incluidas en esta tesis. Aunque se observa una superficie exterior anaranjada, el contacto con el substrato no es neto, lo que hace que no sea posible determinar con precisión el espesor.



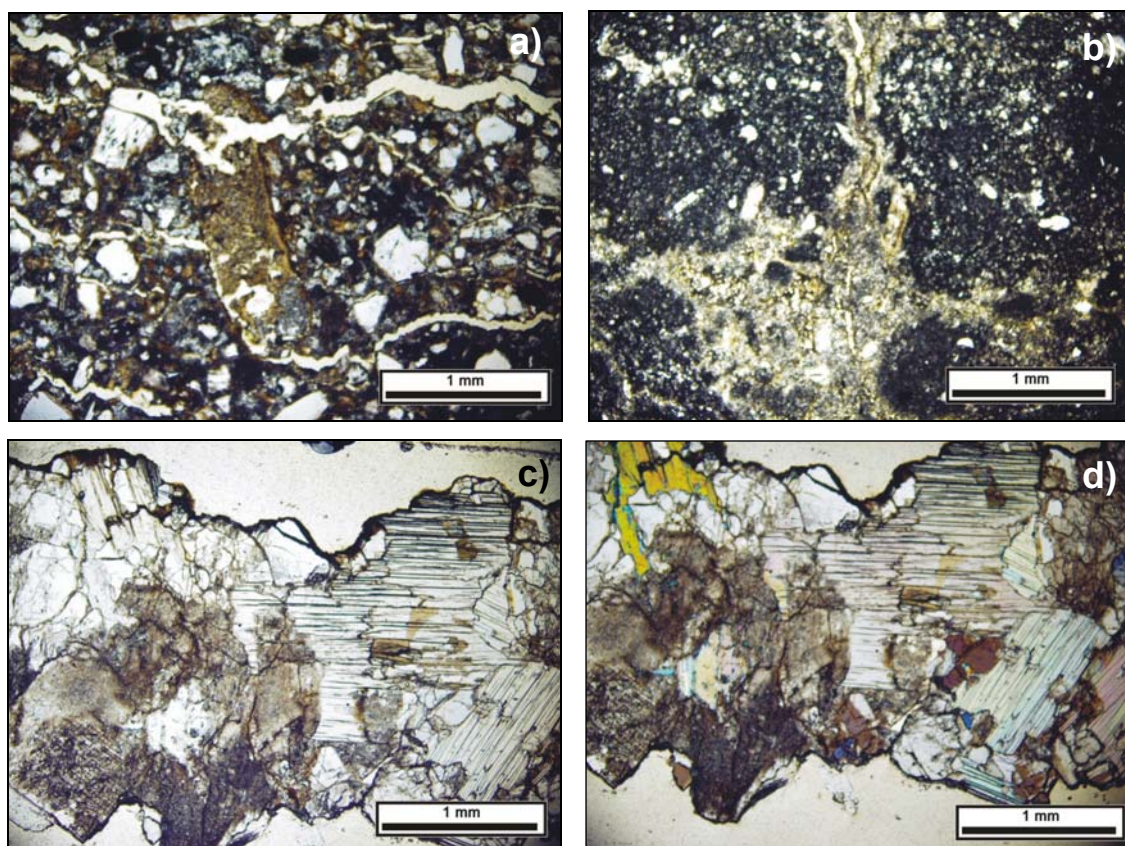


Fig. 192. Imágenes tomadas con nicoles paralelos de los substratos de la Capilla de la Tercera Orden (a) y de la catedral de Santa María (torre) (b); imágenes tomadas con nicoles paralelos (c) y parcialmente cruzados (d) del granito presente en uno de los contrafuertes del ábside de la catedral de Santa María.

Esto es debido a que esta capa está formada por arcillas que pueden ser o bien paligorskita asociada a óxidos de Fe procedentes del proceso de reemplazamiento por la dolomita férrica, lo que sucede en las variedades pétreas más afectadas por la diagénesis, o illitas en el caso de que la variedad pétrea utilizada sea aquella que no ha sido afectada por la diagénesis (**Varas, 2000**).

Así, por ejemplo, en la casa de los Vázquez se observa que la paligorskita junto con el Fe se acumula hacia la superficie externa de la muestra llegando a encontrarse espesores de 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 193 a). En otras ocasiones, como es el caso de la muestra tomada en la iglesia de San Pedro y San Isidoro, no es posible observar una capa tan homogénea sino estructuras grumelares formadas por la concentración de las arcillas (Fig. 193 b). El hecho de que la illita presente fluorescencia (**Lemon y Cubitt, 2003**) permite establecer mejor su distribución dentro de la lámina delgada; de este modo, se puede observar, que, en el caso de la muestra de la Capilla de la Tercera Orden se

distribuye tanto en el interior de la muestra como en el exterior formando una capa de un espesor de alrededor de 180  $\mu\text{m}$  (Fig. 193 c y d). Estas concentraciones de arcillas se repiten en mayor o menor medida en todas las muestras estudiadas como se puede observar en las figuras 193 y 194. Es posible que estas concentraciones en la superficie exterior se deban a una migración de los minerales de la arcilla hacia el exterior producida por la filtración de agua, hipótesis que ya apunta **Varas (2001)**. Sobre esta capa se encuentra otra de un espesor de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . Esta capa, quizás aplicada, sería la causante de que las arcillas que han migrado no salgan al exterior sino que se acumulen por debajo de la misma. De hecho, en el hospital de San Agustín se ha encontrado esta capa exterior apoyada directamente sobre distintos granos esqueléticos del substrato. En la muestra de la fachada sur de la catedral no se distingue esta disposición, sino que se observa una capa exterior de color naranja que se apoya sobre una superficie heterogénea de tonalidades grisáceas que está mezclada con las arcillas y granos esqueléticos del substrato. Al observarse con nícoles cruzados se aprecia el carácter isotrópico de esta capa. No se puede establecer un espesor claro debido a que se encuentra entremezclada con el substrato, pero en algunos puntos parece haber penetrado alrededor de 500  $\mu\text{m}$  de profundidad (Fig. 194. a y b).

Sin embargo, el resto de las muestras de la catedral, tomadas tanto en el absidiolo como en la torre, sí que presentan una capa externa que ha producido la acumulación de arcillas propias del substrato bajo ella (Fig. 194 c-f). La capa externa posee un espesor medio (unos 150  $\mu\text{m}$ ) superior al de las muestras tomadas de otros monumentos de Ciudad Rodrigo y la acumulación de arcillas por debajo es incipiente en el caso de las muestras procedentes de la torre de la catedral. En cuanto a la coloración anaranjada que presenta el granito en su estudio mediante microscopia óptica, se podría indicar que existe la presencia de una pátina ya que se observa esta tonalidad (Fig. 195). En realidad lo que se observa es la alteración de la moscovita a illita, mediante meteorización por procesos de hidrólisis, típica de los primeros estadios de alteración de los granitos (**Meunier y Velde, 1976**). Este fenómeno se puede observar tanto en la superficie exterior (Fig. 195 a y b) como siguiendo líneas de debilidad como son las superficies de fractura y las líneas de exfoliación de las moscovitas (Fig. 195 c y d).

El estudio con microscopia electrónica de barrido de las muestras de Ciudad Rodrigo diferencia con claridad las arcillas procedentes del substrato y las de la capa exterior, un ejemplo evidente se encuentra en la muestra de la casa de los Vázquez (Fig. 196.a).



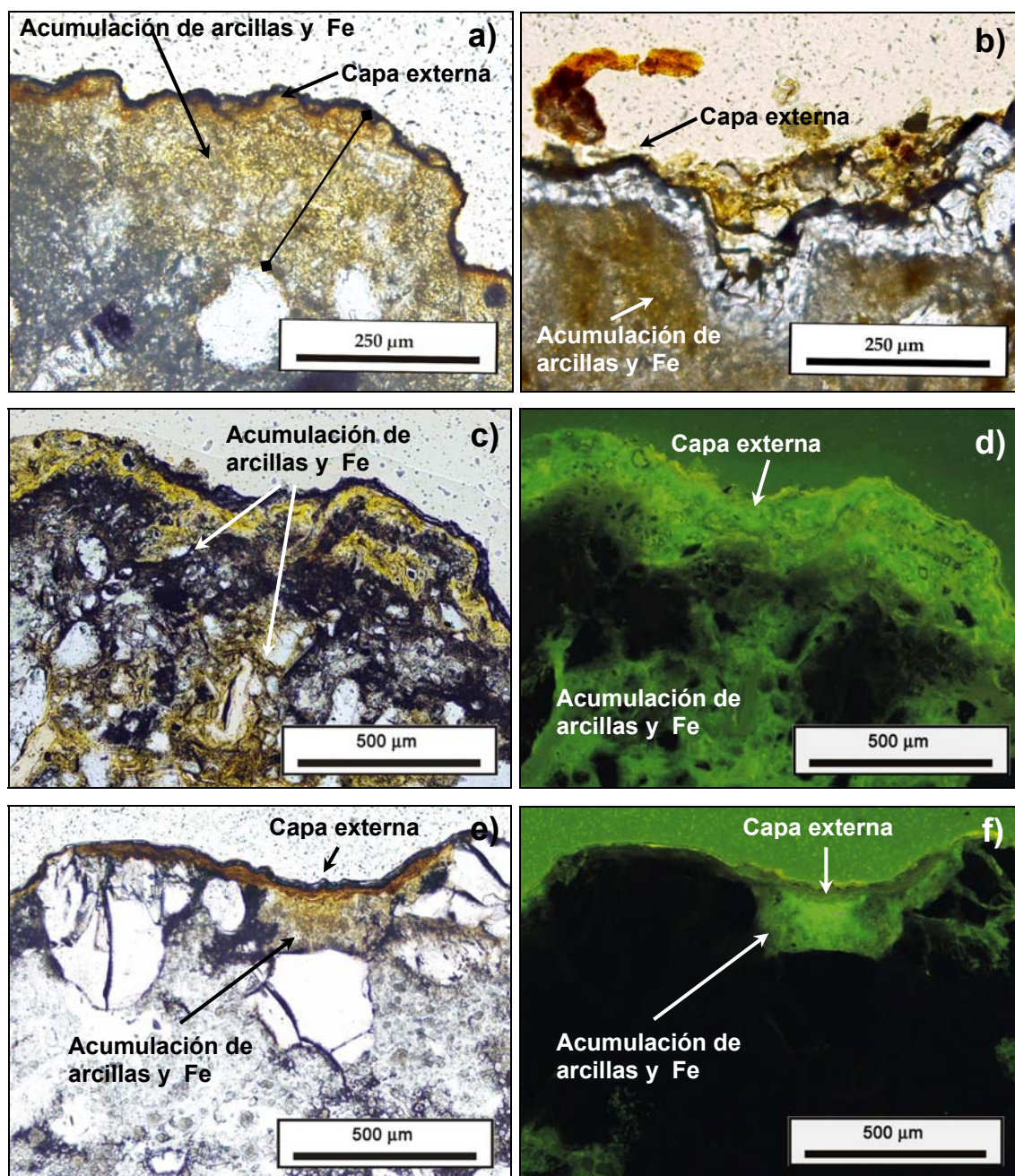


Fig. 193. Imágenes tomadas con nicoles paralelos (a-c, e) y con microscopia de fluorescencia (d, f) de las muestras de la casa de Los Vázquez (a), de la iglesia de San Pedro y San Isidoro (b), de la Capilla de la Tercera Orden (c y d) y del hospital de la Pasión (e y f). Se observa la capa externa así como la acumulación de arcillas. Con microscopía de fluorescencia se observa como la capa externa presenta una fluorescencia ligeramente menor que las arcillas acumuladas.



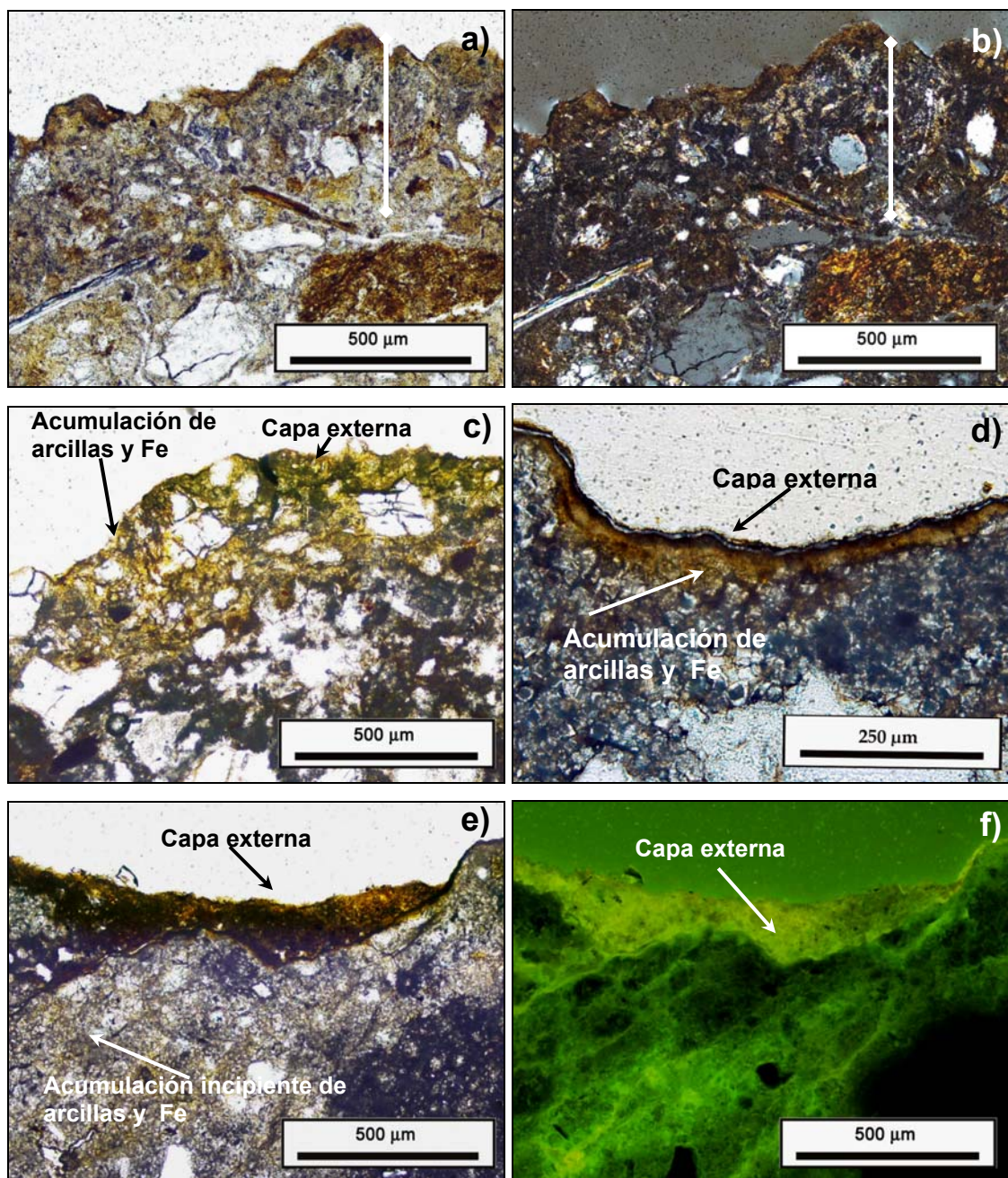


Fig. 194. Imágenes tomadas con nicoles paralelos, excepto b) con nicoles cruzados y f) tomada con microscopia de fluorescencia de las muestras de la catedral de Santa María, concretamente, de la fachada sur (a, b), del absidiolo (c) y de la fachada de la torre (d-f). Se observa la capa isótropa en la muestra de la fachada sur (b) y el mayor espesor que presenta la capa externa en la muestra tomadas en el absidiolo y en la torre (c, d, f y g).



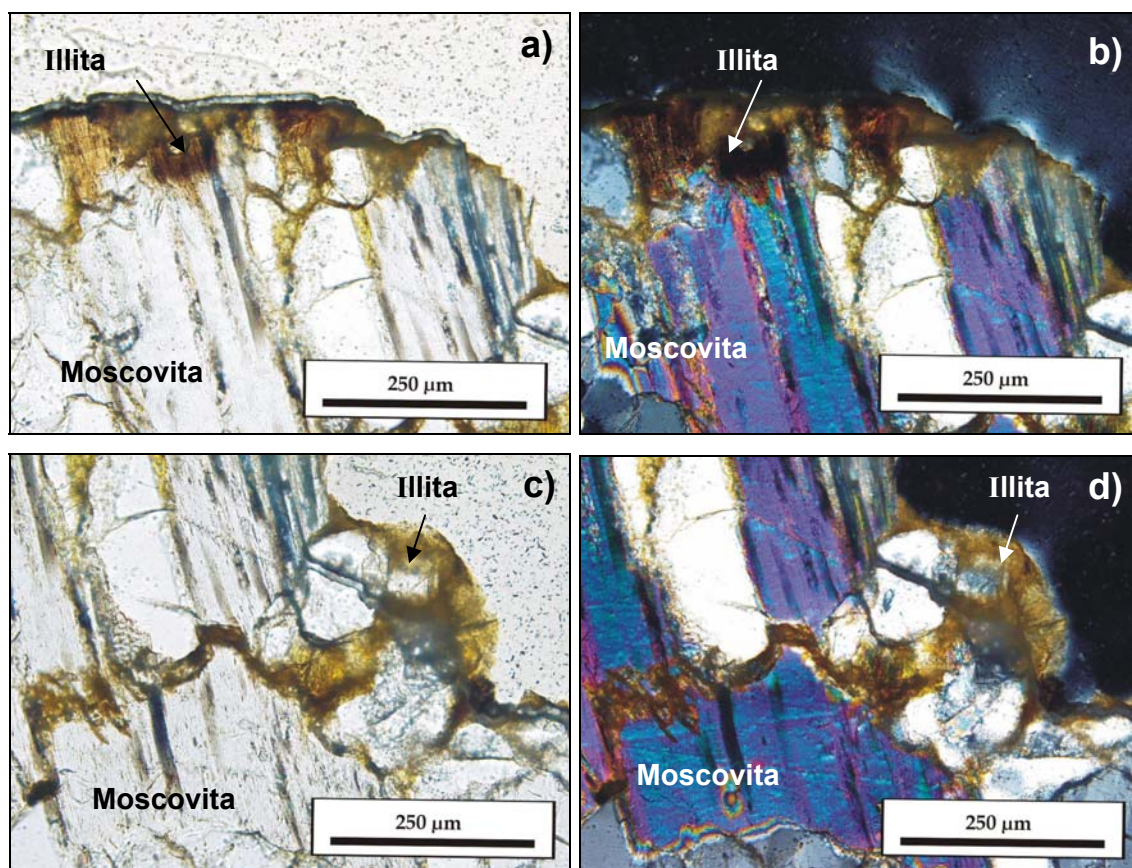


Fig. 195. Imágenes tomadas con nicoles paralelos (a y c), y nicoles cruzados (b y d) de la muestra de granito de la catedral de Santa María. Se observa el reemplazamiento de la moscovita por illmenita en la superficie externa (a y b) y siguiendo las fracturas y líneas de exfoliación de la moscovita (c y d).

Se puede observar cómo hay algunos fragmentos de moscovita, pero sobre todo paligorskita, rodeando a cristales de dolomita. La presencia de estos minerales se ha constatado mediante los espectros EDS (Fig. 196 b). En las muestras de la iglesia de San Pedro y San Isidoro y del hospital de la Pasión se observa claramente la capa externa de un espesor que varía entre 30 y 100 μm (Fig. 196 c y d). Esta capa también se encuentra rellenando fisuras y su espectro EDS característico es el mostrado en la figura 196 f que contrasta con el anterior por la presencia de Ca y K, mayor cantidad de Fe y la presencia, aunque mínima, de P.

En las muestras tomadas en el hospital de la Pasión, es posible observar como las arcillas que se disponen en superficie tienen una tendencia a seguir una orientación preferente paralela a la superficie del sustrato mientras que las arcillas propias del sustrato se orientan preferentemente de forma perpendicular a la superficie exterior lo que corrobora la teoría de que esta capa externa está produciendo la acumulación de

arcillas propias del substrato debido a procesos de migración. La figura 197 a muestra el contacto entre la capa externa y el substrato, mientras que en la figura 197 b se observa la orientación preferente que toma la capa exterior. Esta capa mantiene esta orientación incluso sobre granos de cuarzo (Fig. 197 c), lo que indica que no se trata de arcillas del substrato, sino que fue una capa aplicada a propósito.

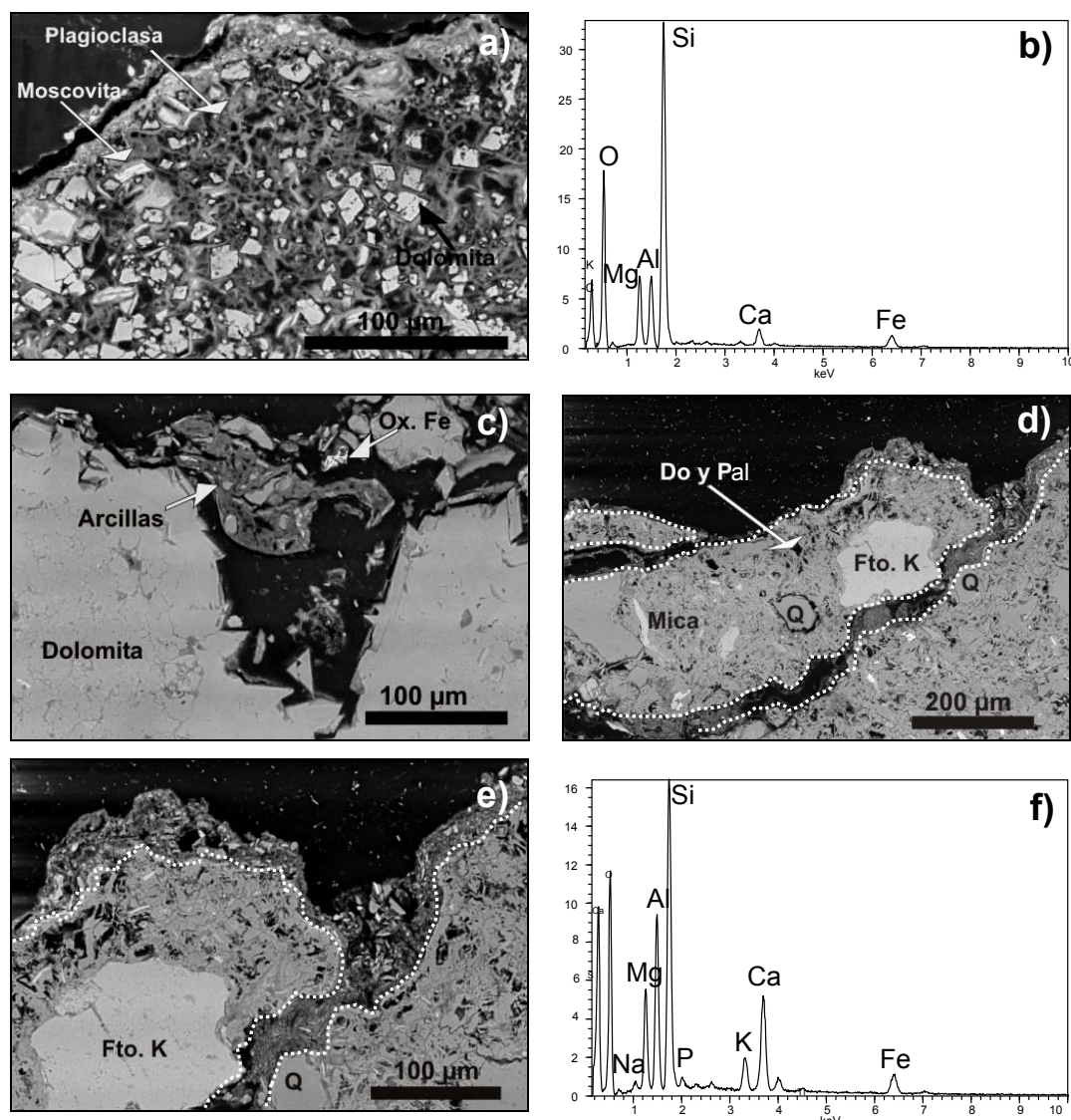


Fig. 196. Imágenes SEM-BSE en las que se observa un perfil de una muestra de la casa de los Vázquez (a) y el espectro EDS correspondiente a la paligorskita del substrato (b); en c) se observa la capa exterior de arcilla sobre los cristales de dolomita de una muestra de la iglesia de San Pedro y San Isidoro y en d) y e) la línea de puntos marca el límite entre la capa de arcillas y el substrato en una muestra de la Capilla de la Tercera Orden; en e) se observa a mayor escala. Esta capa se encuentra tanto en la superficie exterior como rellenando fisuras; f) espectro EDS de la capa externa mostrada en d) y e). Do: dolomita, Fto. K: feldespato potásico, Pal: paligorskita, Q: cuarzo.



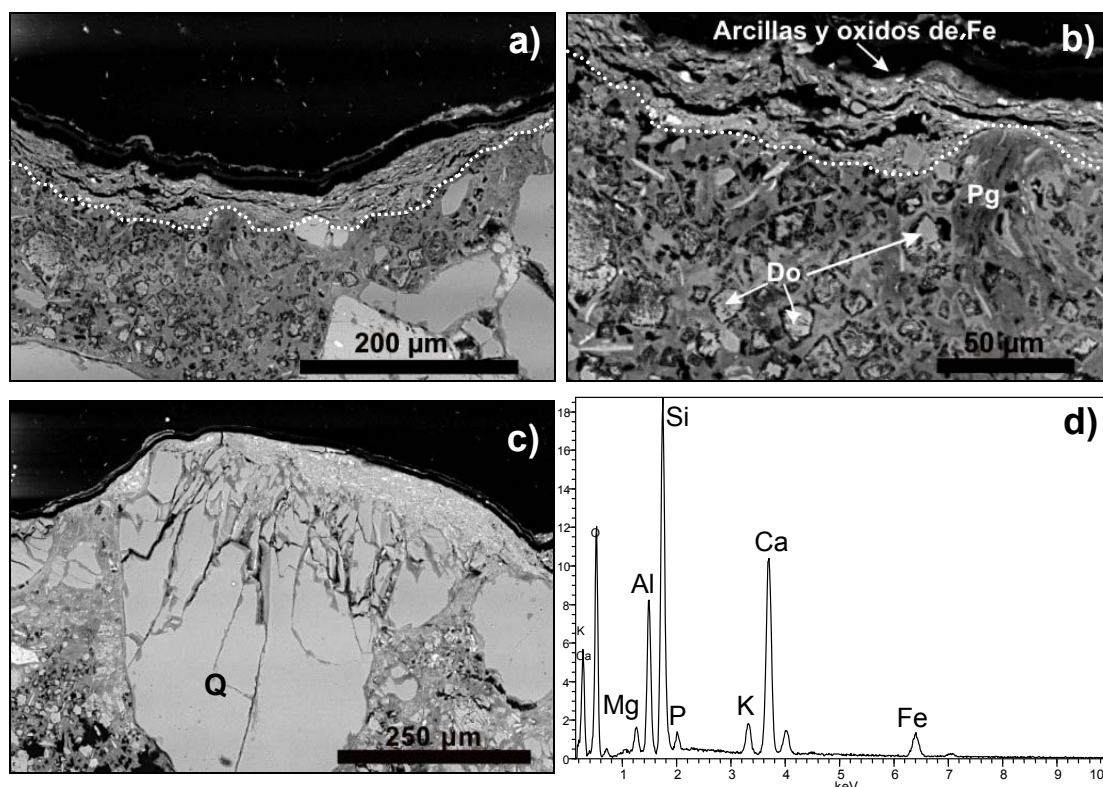


Fig. 197. Imágenes SEM-BSE en las que se observa un perfil de una muestra del hospital de la Pasión (a-c) y el espectro EDS correspondiente a la capa externa. En a) se observa el contacto entre la capa externa y el sustrato, en b) la orientación paralela al sustrato de las arcillas de la capa externa en comparación con la orientación perpendicular a la superficie que presenta la paligorskita y en c) se observa como esta capa externa también se dispone sobre granos de cuarzo. Do: dolomita, Pg: plagioclasa, Q: cuarzo.

La muestra de la fachada sur de la catedral de Santa María se distingue de las demás, ya que el estudio mediante microscopia electrónica de barrido revela la presencia clara de fosfatos. Estos fosfatos constituyen la capa de carácter isótropo, definida mediante microscopia óptica, así pues se encuentra en este caso una pátina parecida a las descritas en otras localidades como por ejemplo Lerma o La Vid, formadas por una capa rica en arcillas en el exterior y una capa constituida principalmente por fosfato cálcico en el interior. En la figura 198 se observa como la capa externa, rica en arcillas y Ca, presenta un espesor entre 10 µm y 50 µm mientras que la capa rica en fosfato llega a alcanzar los 500 µm, esto es debido a que al ser un sustrato poroso formado por una mezcla de granos esqueléticos y arcillas ha posibilitado que la capa de fosfato cálcico penetre de forma heterogénea hacia el interior del sustrato. A pesar de no presentar un contacto neto la capa de fosfato cálcico se caracteriza al igual que las definidas en otros monumentos por presentar un aspecto esponjoso debido a la presencia de fibras y a su elevada porosidad.

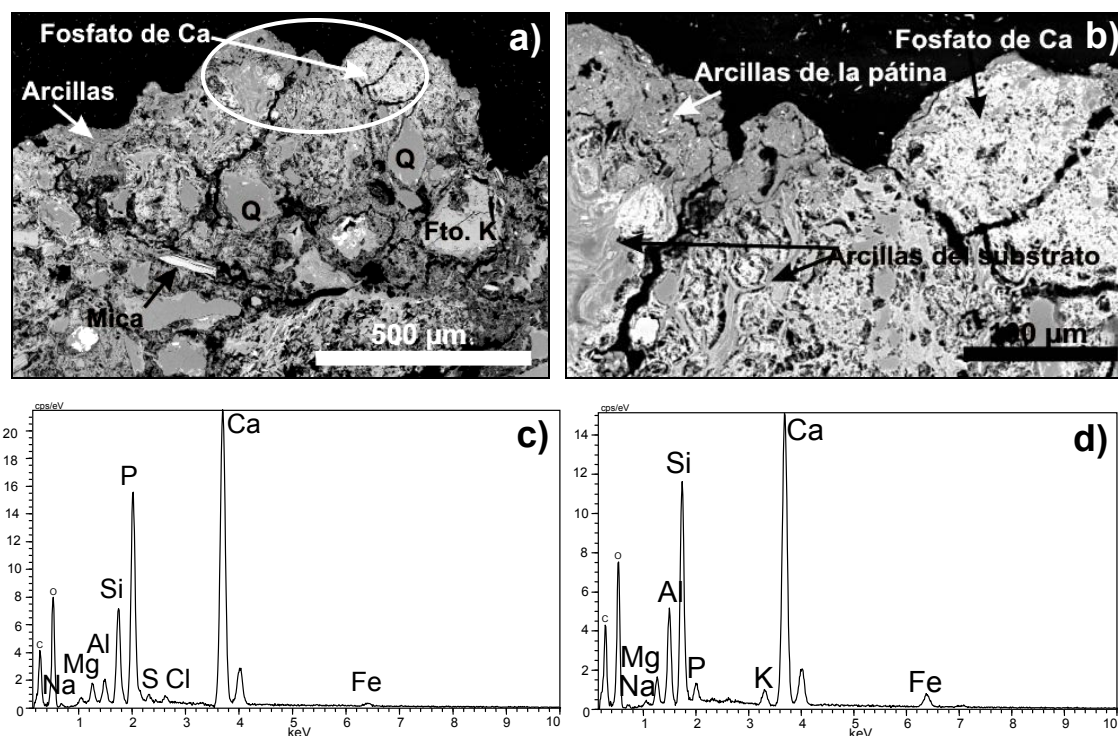


Fig. 198. a) y b) Imágenes SEM-BSE en las que se observa un perfil de una muestra tomada en la fachada sur de la catedral de Santa María y los espectros EDS correspondientes a la capa interna de fosfato de Ca (c) y a la capa externa de arcillas y Ca (d). En a) se observa como no existe un contacto claro entre la pátina y el sustrato, mientras que en b) se aprecia en detalle la textura esponjosa del fosfato de Ca así como la distribución de las arcillas tanto en el sustrato como en el exterior de la pátina. Q: cuarzo, Fto. K: feldespato potásico.

La muestra tomada en el absidiolo de la catedral, también es rica en fosfatos aunque en ella no se puede establecer una división clara en dos capas sino que se trata de una única capa porosa rica en fosfato cálcico y arcillas que varía desde los 60 µm a los 150 µm de espesor. Sin embargo, otras muestras estudiadas en la catedral, en esta ocasión procedentes de la torre de la misma, ya no presentan esta capa rica en fosfato de Ca sino que son más parecidas al resto de muestras descritas en Ciudad Rodrigo, aunque presentan un mayor espesor que éstas. Su espesor varía entre 50 y 100 µm y aunque se detecta la presencia de arcillas, el contenido de Ca es mayor que en las otras muestras estudiadas en otros edificios de Ciudad Rodrigo. En la figura 199 se puede observar la presencia de esta capa sobre un sustrato compuesto por cristales de dolomita que se están alterando o sobre un sustrato dolomítico menos alterado. Al observar con detalle esta capa se ha detectado la presencia de óxidos de Fe asociados con algo de Mn asociado como constata el espectro EDS (Fig. 199 f).

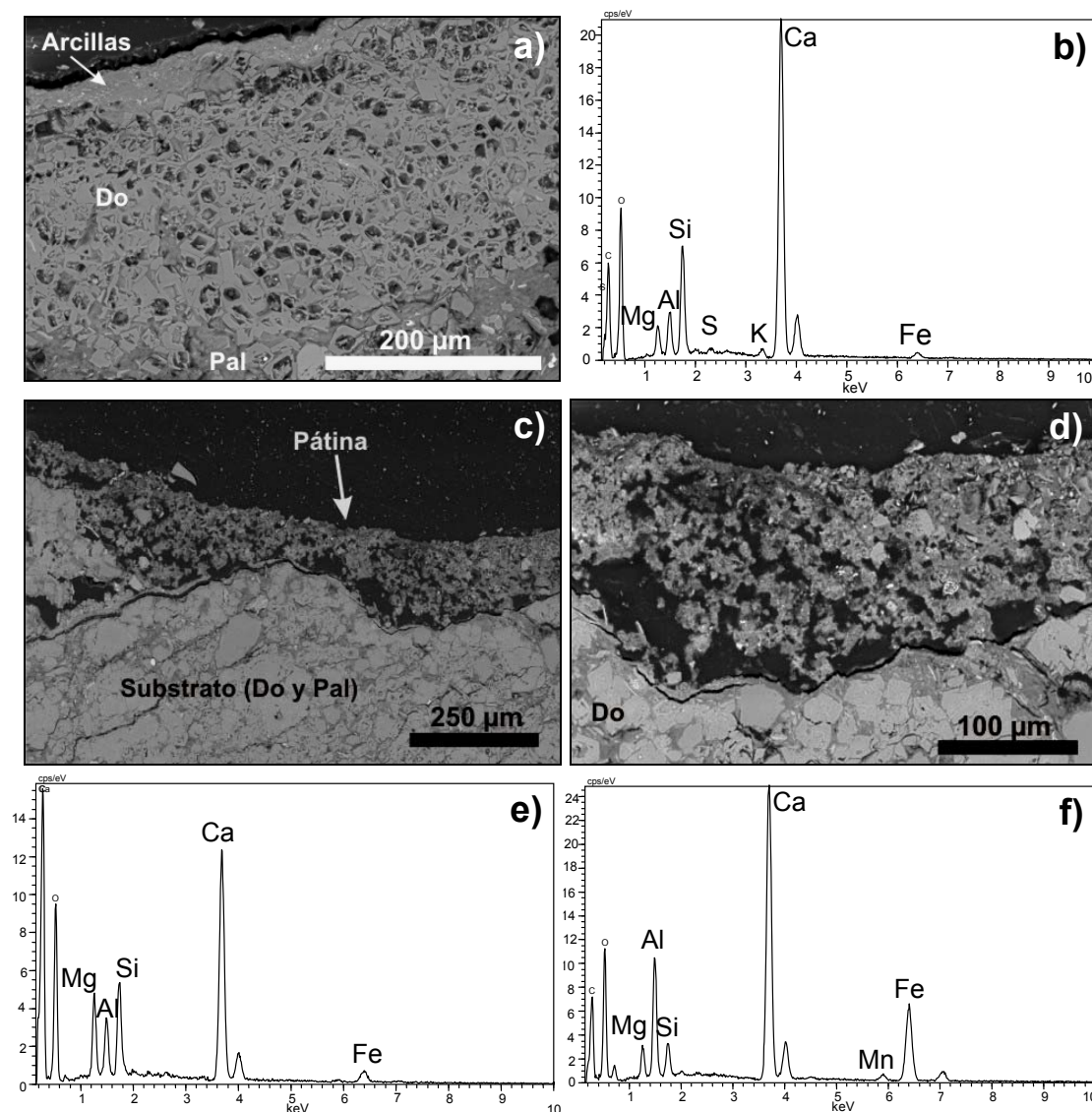


Fig. 199. Imágenes SEM-BSE (a, c, d) en las que se observa dos muestras a las que corresponde sendos perfiles tomados en la torre la catedral de Santa María. En a) se aprecia la capa de arcillas que cubre una de las muestras del que se presenta su espectro EDS (b) y en el que se observa la elevada proporción de Ca. Lo mismo ocurre con la muestra que se observa en las imágenes c y d (d, con mayor detalle) de la que se presentan dos análisis EDS, uno general (e) y otro tomado de una partícula formada por un óxido de Fe (f). Do: dolomita, Pal: paligorskita.

En la tabla 73 se puede observar cómo los análisis EDS realizados en la superficie exterior de las muestras presentan más Ca que las del resto de los edificios. Asimismo son más pobres en Si y Al. El contenido en fosfatos es bajo en todas. Estos análisis se han realizado en la capa exterior arcillosa en todas las muestras y es por esto por lo que no reflejan el contenido en fosfatos de la fachada sur de la catedral ya que estos se sitúan debajo de esta capa.

Tabla 73. Resultados de los análisis EDS llevados a cabo en diversas muestras tomadas en Ciudad Rodrigo (Salamanca).

| Análisis EDS (wt %)            | Capilla de la Tercera Orden | Hospital de la Pasión | Catedral de Santa María. Fachada sur | Catedral de Santa María. Torre |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,50                        | -                     | 0,07                                 | -                              |
| MgO                            | 3,97                        | 0,87                  | 1,00                                 | 1,25                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,45                       | 9,54                  | 7,00                                 | 3,07                           |
| SiO <sub>2</sub>               | 24,99                       | 26,63                 | 20,05                                | 9,43                           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,03                        | 1,48                  | 1,91                                 | -                              |
| SO <sub>3</sub>                | 0,45                        | -                     | -                                    | 0,38                           |
| K <sub>2</sub> O               | 2,19                        | 2,14                  | 0,73                                 | 0,21                           |
| CaO                            | 8,38                        | 19,23                 | 30,42                                | 33,44                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,79                        | 6,78                  | 4,35                                 | 2,02                           |

Los resultados de la utilización de la técnica EDXRF se reflejan en las tablas 74-76. En la tabla 74 se muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar mientras que en las tablas 75 y 76 se muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S). Se observa como la muestra perteneciente a la casa de los Vázquez presenta prácticamente idénticos valores en la superficie exterior y en la parte interna, lo que coincide con lo observado mediante microscopía electrónica de barrido. En el caso de la Capilla de la Tercera Orden se aprecia un incremento de Si, K, Ti, Mn y Fe con respecto al sustrato lo que refuerza la teoría de la presencia de arcillas de distinta composición a la del sustrato así como la presencia de óxidos de Fe a los que se asocian Ti y Mn. También se detecta presencia de S en el sustrato lo que corrobora los resultados de DRX donde se detectó yeso.

Si se observan los valores sin normalizar se constata el aumento de la proporción de Ca. Esto también ocurre en las demás muestras analizadas, a excepción, como ya se ha mencionado de la casa de los Vázquez. En la iglesia de San Agustín se distingue un aumento considerable de Ca, aunque disminuyen ligeramente Si, K y Fe.

En la muestra de la fachada sur de la catedral se observa la existencia de P -el sustrato no presenta este elemento- sin embargo la cantidad detectada no se corresponde con la cantidad, mayor, que debería ser detectada a tenor de la capa formada por fosfato cálcico que se puede apreciar mediante microscopía electrónica (Fig. 198). También se observa que aumenta la cantidad de Ca mientras que disminuyen elementos como el Si, K, Fe, Ti y Mn.



Tabla 74. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos. Muestras de Ciudad Rodrigo

|    | Casa de los Vázquez<br>SA-CR-01-S | Casa de los Vázquez<br>SA-CR-01-P | Capilla de la Tercera Orden<br>SA-CR-03-S | Capilla de la Tercera Orden<br>SA-CR-03-P | Iglesia de San Agustín<br>SA-CR-05-S | Iglesia de San Agustín<br>SA-CR-05-P | Catedral (fachada S)<br>SA-CR-08-S | Catedral (fachada S)<br>SA-CR-08-P | Catedral (torre)<br>SA-CR-10-S | Catedral (torre)<br>SA-CR-10-P |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Si | 1007                              | 1006                              | 1109                                      | 1865                                      | 2874                                 | 1402                                 | 3288                               | 1927                               | 3288                           | 1742                           |
| P  | 115                               | 115                               | 194                                       | 199                                       | 0                                    | 771                                  | 0                                  | 396                                | 0                              | 246                            |
| S  | 3235                              | 3235                              | 4456                                      | 147                                       | 21                                   | 294                                  | 0                                  | 24                                 | 0                              | 147                            |
| Cl | 662                               | 662                               | 27  | 0   | 811                                  | 997                                  | 671                                | 1156                               | 671                            | 347                            |
| K  | 2572                              | 2572                              | 4957                                      | 7881                                      | 9913                                 | 7782                                 | 9966                               | 8807                               | 9966                           | 5895                           |
| Ca | 164866                            | 164865                            | 169283                                    | 185173                                    | 164015                               | 256262                               | 24653                              | 138720                             | 24653                          | 232669                         |
| Ti | 2962                              | 2962                              | 2613                                      | 3861                                      | 2678                                 | 2276                                 | 7705                               | 4253                               | 7705                           | 3038                           |
| Mn | 1441                              | 1441                              | 994                                       | 2326                                      | 633                                  | 1231                                 | 830                                | 1897                               | 830                            | 2365                           |
| Fe | 152806                            | 152810                            | 106704                                    | 158145                                    | 84781                                | 98862                                | 158880                             | 151136                             | 158880                         | 109517                         |
| Cu | 189                               | 186                               | 139                                       | 49  | 133                                  | 273                                  | 471                                | 308                                | 471                            | 248                            |
| Zn | 115                               | 115                               | 91  | 870                                       | 156                                  | 548                                  | 149                                | 571                                | 149                            | 412                            |
| Sr | 349                               | 350                               | 495                                       | 442                                       | 281                                  | 534                                  | 99                                 | 543                                | 99                             | 1275                           |
| Pb | 0                                 | 0                                 | 0   | 0   | 0                                    | 0                                    | 0                                  | 0                                  | 0                              | 0                              |

Tabla 75. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Ciudad Rodrigo.

|    | Casa de los Vázquez<br>SA-CR-01-P | Capilla de la Tercera Orden<br>SA-CR-03-P | Iglesia de San Agustín<br>SA-CR-05-P | Catedral (fachada S)<br>SA-CR-08-P | Catedral (torre)<br>SA-CR-10-P | Casa de los Vázquez<br>SA-CR-01-S | Capilla de la Tercera Orden<br>SA-CR-03-S | Iglesia de San Agustín<br>SA-CR-05-S | Catedral (fachada S)<br>SA-CR-08-S | Catedral (torre)<br>SA-CR-10-S |
|----|-----------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Si | 6.10E-03                          | 1.01E-02                                  | 5.47E-03                             | 1.39E-02                           | 7.49E-03                       | 6.11E-03                          | 6.55E-03                                  | 1.75E-02                             | 1.33E-01                           | 1.33E-01                       |
| P  | 6.98E-04                          | 1.07E-03                                  | 3.01E-03                             | 2.85E-03                           | 1.06E-03                       | 6.98E-04                          | 1.15E-03                                  | 0.00E+00                             | 0.00E+00                           | 0.00E+00                       |
| S  | 1.96E-02                          | 7.94E-04                                  | 1.15E-03                             | 1.73E-04                           | 6.32E-04                       | 1.96E-02                          | 2.63E-02                                  | 1.28E-04                             | 0.00E+00                           | 0.00E+00                       |
| Cl | 4.02E-03                          | 0.00E+00                                  | 3.89E-03                             | 8.33E-03                           | 1.49E-03                       | 4.02E-03                          | 1.59E-04                                  | 4.94E-03                             | 2.72E-02                           | 2.72E-02                       |
| K  | 1.56E-02                          | 4.26E-02                                  | 3.04E-02                             | 6.35E-02                           | 2.53E-02                       | 1.56E-02                          | 2.93E-02                                  | 6.04E-02                             | 4.04E-01                           | 4.04E-01                       |
| Ca | 1.00E+00                          | 1.00E+00                                  | 1.00E+00                             | 1.00E+00                           | 1.00E+00                       | 1.00E+00                          | 1.00E+00                                  | 1.00E+00                             | 1.00E+00                           | 1.00E+00                       |
| Ti | 1.80E-02                          | 2.09E-02                                  | 8.88E-03                             | 3.07E-02                           | 1.31E-02                       | 1.80E-02                          | 1.54E-02                                  | 1.63E-02                             | 3.13E-01                           | 3.13E-01                       |
| Mn | 8.74E-03                          | 1.26E-02                                  | 4.80E-03                             | 1.37E-02                           | 1.02E-02                       | 8.74E-03                          | 5.87E-03                                  | 3.86E-03                             | 3.37E-02                           | 3.37E-02                       |
| Fe | 9.27E-01                          | 8.54E-01                                  | 3.86E-01                             | 1.09E+00                           | 4.71E-01                       | 9.27E-01                          | 6.30E-01                                  | 5.17E-01                             | 6.44E+00                           | 6.44E+00                       |
| Cu | 1.13E-03                          | 2.65E-04                                  | 1.07E-03                             | 2.22E-03                           | 1.07E-03                       | 1.15E-03                          | 8.21E-04                                  | 8.11E-04                             | 1.91E-02                           | 1.91E-02                       |
| Zn | 6.98E-04                          | 4.70E-03                                  | 2.14E-03                             | 4.12E-03                           | 1.77E-03                       | 6.98E-04                          | 5.38E-04                                  | 9.51E-04                             | 6.04E-03                           | 6.04E-03                       |
| Sr | 2.12E-03                          | 2.39E-03                                  | 2.08E-03                             | 3.91E-03                           | 5.48E-03                       | 2.12E-03                          | 2.92E-03                                  | 1.71E-03                             | 4.02E-03                           | 4.02E-03                       |
| Pb | 0.00E+00                          | 0.00E+00                                  | 0.00E+00                             | 0.00E+00                           | 0.00E+00                       | 0.00E+00                          | 0.00E+00                                  | 0.00E+00                             | 0.00E+00                           | 0.00E+00                       |

Tabla 76. Valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca. Muestras de Ciudad Rodrigo.

|    | Casa de los Vázquez<br>SA-CR-01-P-S | Capilla de la Tercera Orden<br>SA-CR-03-P-S | Iglesia de San Agustín<br>SA-CR-05-P-S | Catedral (fachada S)<br>SA-CR-08-P-S | Catedral (torre)<br>SA-CR-10-P-S |
|----|-------------------------------------|---|--|--------------------------------------|----------------------------------|
| Si | -6.03E-06                           | 3.52E-03                                    | -1.21E-02                              | -1.19E-01                            | -1.26E-01                        |
| P  | 4.23E-09                            | -7.13E-05                                   | 3.01E-03                               | 2.85E-03                             | 1.06E-03                         |
| S  | 1.19E-07                            | -2.55E-02                                   | 1.02E-03                               | 1.73E-04                             | 6.32E-04                         |
| Cl | 2.44E-08                            | -1.59E-04                                   | -1.05E-03                              | -1.89E-02                            | -2.57E-02                        |
| K  | 9.46E-08                            | 1.33E-02                                    | -3.01E-02                              | -3.41E-01                            | -3.79E-01                        |
| Ca | 0.00E+00                            | 0.00E+00                                    | 0.00E+00                               | 0.00E+00                             | 0.00E+00                         |
| Ti | 1.09E-07                            | 5.42E-03                                    | -7.45E-03                              | -2.82E-01                            | -2.99E-01                        |
| Mn | 5.30E-08                            | 6.69E-03                                    | 9.44E-04                               | -2.00E-02                            | -2.35E-02                        |
| Fe | 2.99E-05                            | 2.24E-01                                    | -1.31E-01                              | -5.36E+00                            | -5.97E+00                        |
| Cu | -1.82E-05                           | -5.56E-04                                   | 2.54E-04                               | -1.69E-02                            | -1.80E-02                        |
| Zn | 4.23E-09                            | 4.16E-03                                    | 1.19E-03                               | -1.93E-03                            | -4.27E-03                        |
| Sr | 6.08E-06                            | -5.37E-04                                   | 3.71E-04                               | -1.01E-04                            | 1.46E-03                         |
| Pb | 0.00E+00                            | 0.00E+00                                    | 0.00E+00                               | 0.00E+00                             | 0.00E+00                         |

Por otra parte en la muestra perteneciente a la torre de la catedral también aumenta la cantidad de P aunque en menor medida que la muestra anterior y disminuyen el Fe, Mn y Ti, siempre haciendo referencia a los valores normalizados porque si se comparan sin normalizar estos elementos aumentarían. Es destacable que la menor concentración de Fe la presenta la pátina de la fachada sur de la catedral. Además todas las muestras presentan alguna cantidad de Cu, Zn o Sr pero en ninguna de ellas se ha detectado Pb. En la figura 200 se puede apreciar la similitud de los espectros obtenidos de la superficie interna y externa de una de las muestras de la casa de los Vázquez mientras que en la figura 201 se observan los espectros tomadas en la fachada sur de la catedral donde se aprecia el aumento de Ca en la pátina pero no es detectable un gran incremento del P.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección de Ca, Al, y Fe en la superficie externa de la mayoría de las muestras. En las únicas en que no se detectó Al fue en la muestra de la iglesia de San Agustín y en las de la torre de la catedral de Santa María.

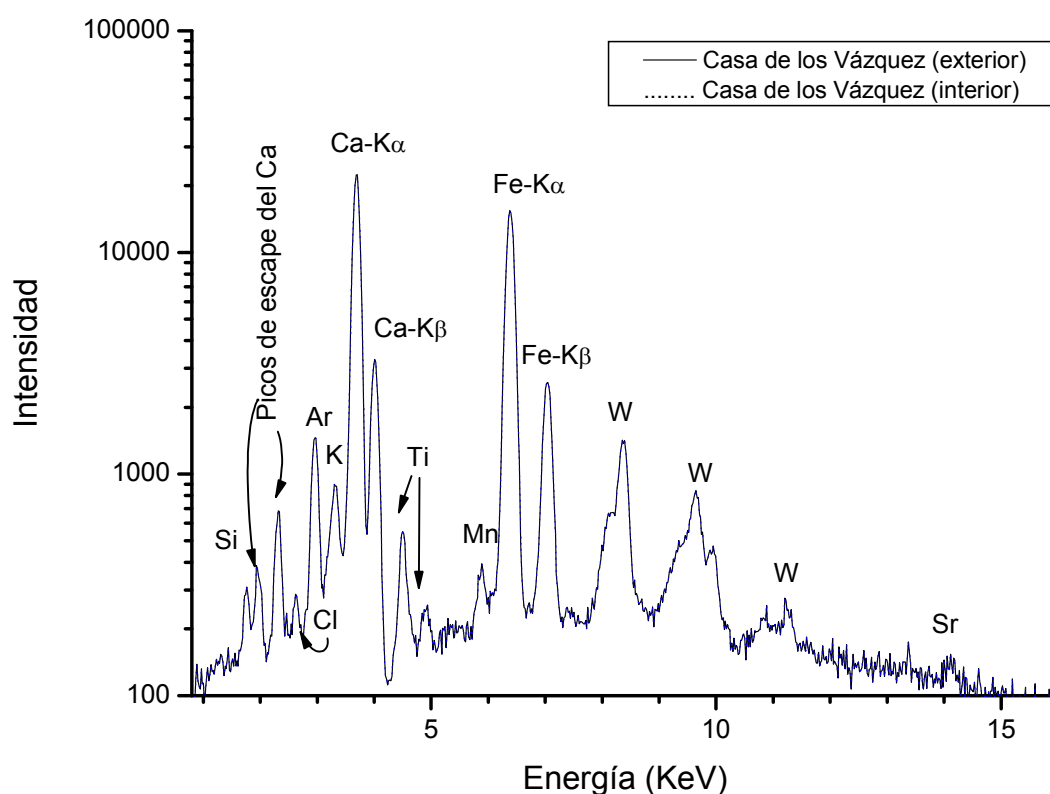


Fig. 200. Espectros EDXRF de la parte externa e interna de una muestra de la casa de los Vázquez, Ciudad Rodrigo.

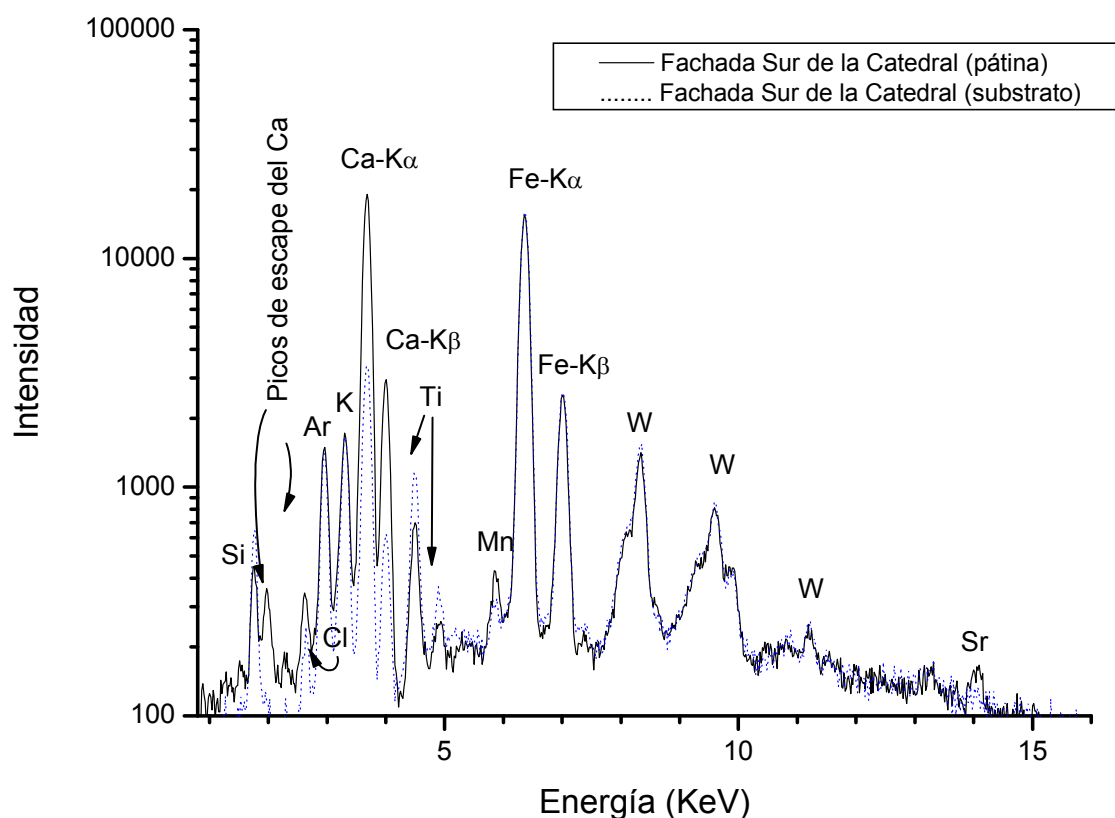


Fig. 201. Espectros EDXRF de la pátina y del sustrato de la fachada sur de la catedral de Santa María, Ciudad Rodrigo.

Tampoco se halló Fe en una de las muestras de la torre de la catedral, y además la cantidad de este elemento en la otra muestra de la torre fue muy escasa. Además de estos elementos, se observó, aunque con menor intensidad, la presencia de Sr en las muestras de la iglesia de San Agustín y del absidiolo y la torre de la catedral de Santa María. En el absidiolo también se identificó Ti y Ba. En cuanto a la superficie interna se detectó Ca en todas las muestras y, Al en todas ellas, excepto en el hospital de la Pasión y en el granito de la catedral. Se determinó Fe en la iglesia de San Pedro y San Isidoro, en la capilla de la Tercer Orden, en la iglesia de San Agustín y en la fachada sur y en una de las muestras de la torre de la catedral de Santa María. El Sr se halló en la casa de los Vázquez, en la iglesia de San Pedro y San Isidoro, en la Capilla de la Tercer Orden, y en el absidiolo y la fachada sur de la catedral de Santa María. También se identificó Ti y Ba en algunos de los pulsos efectuados en la iglesia de San Pedro y San Isidoro, en el absidiolo de la catedral de Santa María (Fig. 202). El Ti estaba también presente en la fachada sur de la catedral. Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe en todas las muestras tanto en la

superficie exterior como en la interior. Solo se determinó P en las muestras de la iglesia de San Pedro y San Isidoro y en la fachada sur de la catedral de Ciudad Rodrigo en la superficie exterior. El P no se detectó en todas las medidas pero en la serie de 5 pulsos en los que si se halló, la intensidad del primer pulso siempre fue menor a la del resto de pulsos realizados en profundidad. Además los pulsos que emitieron mayor cantidad de P fueron los efectuados en la muestra de la iglesia y no en la de la catedral. En la figura 203 se puede observar dos espectros característicos de los realizados en la iglesia y en la catedral además se comparan con la zona interna de la muestra del substrato donde no existe P.

En las tablas 77 y 78 se muestran los resultados del análisis mediante cromatografía iónica. Estos resultados muestran cómo en la casa de los Vázquez la cantidad de oxalatos y fosfatos es baja, aunque sí que existen sulfatos. En el resto de las muestras también se detecta una proporción de sulfatos reseñable. En cuanto a la presencia de fosfatos parece evidente su existencia en todas las muestras, presentando mayor proporción las correspondientes a la iglesia de San Pedro y San Isidoro y al ábside y al absidiolo de la catedral. Sin embargo, una muestra en la que se esperaba que la cantidad de fosfatos fuera mayor como es la de la fachada sur de la catedral de Santa María presenta contenidos menores.

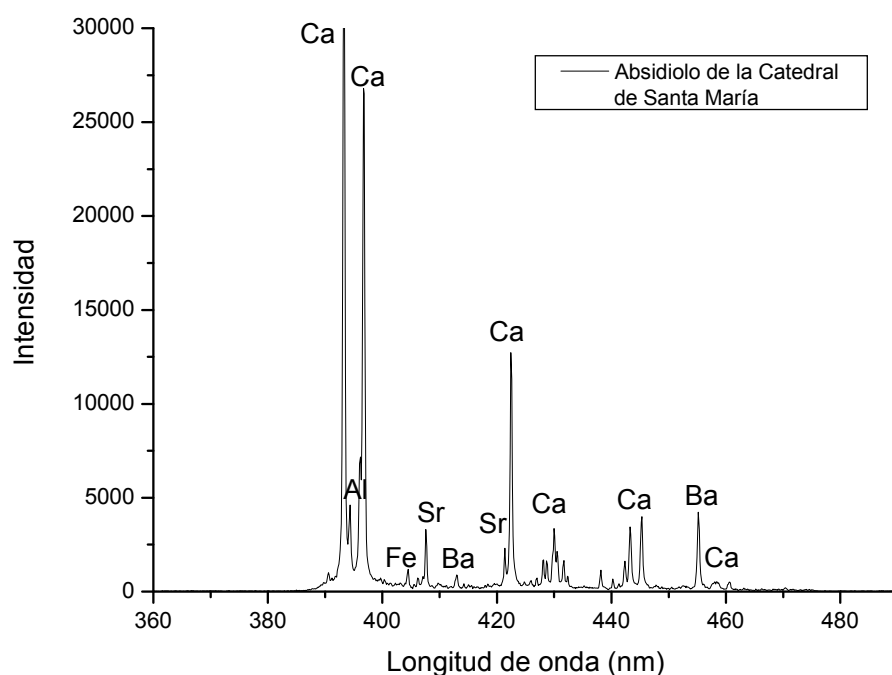


Fig. 202. Análisis LIBS de la pátina del absidiolo de la catedral de Santa María, Ciudad Rodrigo. Centro 430 nm.

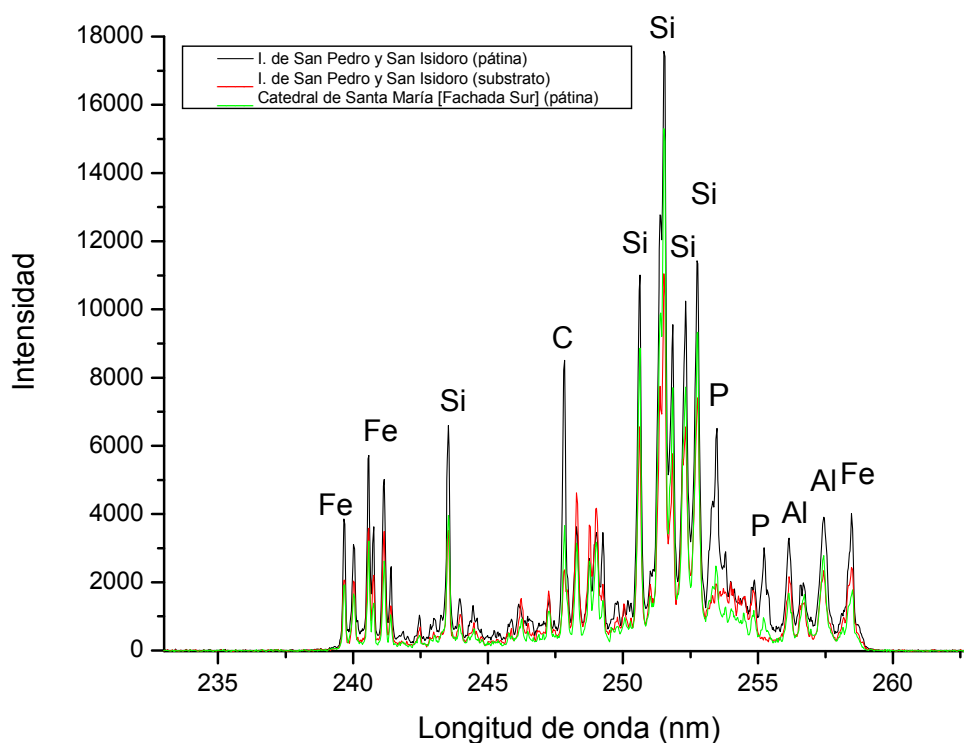


Fig. 203. Análisis LIBS de muestras de la iglesia de San Pedro y San Isidoro (pátina y substrato) y de la fachada sur de la catedral de Santa María (pátina), Ciudad Rodrigo. Centro 250 nm.

Tabla 77. Concentraciones de los aniones analizados de la superficie externa de las muestras de Ciudad Rodrigo mediante cromatografía iónica.

| Muestra (1 g/l)                                 | Fluoruros (mg/l) | Cloruros (mg/l) | Nitritos (mg/l) | Nitratos (mg/l) | Fosfatos (mg/l) | Sulfatos (mg/l) | Oxalatos (mg/l) |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Casa de los Vázquez SA-CR-01                    | -                | 16825,3         | -               | 21,4            | 6,0             | 86,6            | 9,4             |
| Iglesia de San Pedro y San Isidoro. SA-CR-02    | -                | 16479,5         | -               | 15,1            | 62,2            | 69,6            | 73,5            |
| Capilla de la Tercera Orden SA-CR-03            | -                | 17146,4         | -               | 13,7            | 32,2            | 62,9            | 71,3            |
| Hospital de la Pasión SA-CR-04                  | -                | 15634,3         | -               | 12,9            | 10,1            | 57,9            | 66,0            |
| Iglesia de San Agustín SA-CR-05                 | 0,5              | 17180,8         | -               | 19,0            | 22,1            | 62,2            | 70,3            |
| Catedral de Santa María (absidiolo). SA-CR-06   | -                | 17889,7         | -               | 16,4            | 43,7            | 63,5            | 12,6            |
| Catedral de Santa María (ábside). SA-CR-07      | -                | 14743,2         | -               | 18,5            | 57,3            | 55,5            | 29,2            |
| Catedral de Santa María (fachada sur). SA-CR-08 | -                | 18650,1         | -               | 25,3            | 14,8            | 75,6            | 111,6           |
| Catedral de Santa María (torre). SA-CR-09       | -                | 15660,5         | -               | 15,4            | 10,8            | 53,4            | 28,6            |
| Catedral de Santa María (torre). SA-CR-10       | -                | 16825,3         | -               | 21,4            | 6,0             | 86,6            | 9,4             |

Tabla 78. Concentraciones de los cationes analizados de la superficie externa de las muestras de Ciudad Rodrigo mediante cromatografía iónica.

| Muestra (1 g/l)                                   | Sodio (mg/l) | Potasio (mg/l) | Calcio (mg/l) | Magnesio (mg/l) |
|---|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| Casa de los Vázquez<br>SA-CR-01                   | 0,1          | 2,3            | 8,8           | 1,5             |
| Iglesia de San Pedro y San Isidoro<br>SA-CR-02    | -            | 2,6            | 10,2          | 0,1             |
| Capilla de la Tercera Orden<br>SA-CR-03           | 0,3          | 5,5            | 7,8           | 0,7             |
| Hospital de la Pasión<br>SA-CR-04                 | 0,0          | 3,8            | 6,3           | 0,6             |
| Iglesia de San Agustín<br>SA-CR-05                | 0,1          | 3,2            | 6,0           | 0,5             |
| Catedral de Santa María (absidiolo)<br>SA-CR-06   | -            | 6,7            | 4,6           | 0,7             |
| Catedral de Santa María (ábside)<br>SA-CR-07      | -            | 3,5            | 5,0           | 0,0             |
| Catedral de Santa María (fachada sur)<br>SA-CR-08 | 0,2          | 2,1            | 7,7           | 2,3             |
| Catedral de Santa María (torre)<br>SA-CR-09       | 0,2          | 2,8            | 4,6           | 2,5             |
| Catedral de Santa María (torre)<br>SA-CR-10       | 0,1          | 2,3            | 8,8           | 1,5             |

Como se muestra en las tablas, se confirma la presencia de oxalatos. Esta es mayor en las muestras de la iglesia de San Pedro y San Isidoro, en la Capilla de la Tercera Orden, en el hospital de la Pasión y en la Iglesia de San Agustín. En las muestras de la catedral es menor, sin embargo en la muestra de la fachada sur la presencia de oxalatos es mucho mayor. Este hecho junto al descenso del fósforo podría deberse a que la superficie raspada para analizar mediante cromatografía iónica estaba enriquecida en oxalatos y no se llegó a extraer el fosfato de la capa inferior, en cierta forma debido a que esta capa de fosfatos no se encontraba como en otras ocasiones sobre el sustrato sino entremezclada con él.

En cuanto al contenido catiónico, existe un bajo contenido en Na y en Mg. La baja cantidad de Mg indica que se ha extraído poca cantidad de sustrato que pudiera contaminar la muestra ya que como se ha explicado en el sustrato es posible encontrar minerales con Mg: dolomita y paligorskita. En contraste destaca la presencia de K lo que podría atribuirse a la illita. Los valores más altos de Ca se corresponden con las muestras con mayor contenido de oxalatos a excepción de las muestras de la casa de los Vázquez y una de las muestras de la torre de la catedral (SA-CR-10). En este caso es posible que el Ca sea atribuible a la presencia de calcita.

#### 4.2.11 Pátinas de Cigales (Valladolid)

##### 4.2.11.a Localización e historia. Contexto

Cigales (coordenadas UTM: 30T 358699, 4624325) se sitúa en el norte de la provincia de Valladolid, 13 kilómetros al norte de Valladolid capital, en las márgenes del río Pisuerga en las estribaciones surorientales de los Montes Torozos.

Se sabe de la existencia de poblaciones del paleolítico inferior en los alrededores de Cigales y del posterior asentamiento de los vacceos en la zona central del valle del Duero, hasta el siglo II a.C. en que los romanos conquistaron la Península. En el siglo V d.C. penetraron los pueblos germanos, formando el reino visigodo, período durante el cual la zona seguía habitada. Tras la invasión de los árabes se produjo la desertización de la comarca con las campañas de Alfonso I y las sequías de los años 753 y 754, hasta que fue repoblada, tres siglos después, tras la reconquista. Hay que esperar hasta el siglo XII para tener noticias de la Villa de Cigales. En el año 1110 se nombra en los primeros documentos que hacen referencia al núcleo urbano de Cigales como tal (**San José Díez, 1995**). Cigales perteneció en el siglo XIII al rey Sancho IV quien la cedió a Valladolid convirtiéndola en una aldea de ésta. En 1314, Cigales pasó a manos del Infante de Castilla D. Juan y en 1353 Juan I donó la villa de Cigales a Juan Niño, cuyo hijo, Pedro Niño, se casó en la villa con Beatriz de Portugal. La villa continuó siendo un señorío hasta que en 1811, las Cortes de Cádiz suprimieron por decreto los señoríos jurisdiccionales (**San José Díez, 1995**). Por linajes tuvieron el Señorío de Cigales: Los Castro (1182-1240), Los Molina (1240-1288), Los Haro (1314-1361), Los Niño (1382-1501) y los Condes de Benavente (1513-1840). Cigales ha acogido a diversos personajes ilustres, así en el año 1318 se entrevistaron en Cigales la reina doña María de Molina y el Infante de Castilla Don Juan, que era señor de Cigales en esos años. Don Juan de Haro el Tuerto, señor de Cigales, hijo del Infante de Castilla Don Juan ostentó el cargo de tutor del rey Alfonso XI durante su minoría de edad. Desde el siglo XV al XVIII hubo en Cigales una Casa-Palacio-Fortaleza, que sirvió de alojamiento a personajes de la corte. Durante el movimiento de los comuneros la villa sufrió graves destrozos. De hecho, en el transcurso de esta contienda Juan de Padilla recibió la orden, el siete de febrero de 1521, de derruir la Casa-Palacio-Fortaleza. Años después se



acometieron obras de restauración para hacerla habitable. El edificio quedó tan bien restaurado que todavía en el año 1633 se alababa su construcción y habitabilidad.

Uno de los acontecimientos más destacados de la villa fue el nacimiento en 1549 de la reina de España (esposa de Felipe II), Ana de Austria, en el palacio del conde de Benavente (**San José Díez, 1995**). En 1551 nació en Cigales el Archiduque Fernando de Austria y, también en esta villa, murió la hermana del emperador Carlos V, doña María de Hungría en 1558. Además en Cigales nació, en el año 1551, Catalina de la Cerda y Manuel de Portugal, hija de don Juan de la Cerda Silva, IV Duque de Medinaceli y III Marqués de Cogolludo, entre otros títulos, y de doña Juana Manuel de Portugal (**San José Díez, 1995**). Catalina de la Cerda fue dama de la emperatriz doña Isabel, esposa de Carlos V y se casó con el Duque de Lerma (por entonces conde) en 1576 (**San José Díez, 1995**), lo que permitió a éste emparentar con la casa de Medinaceli a la cual ella pertenecía. Por otra parte en Cigales murió, en 1580, Cristóbal Rojas y Sandoval, arzobispo de Sevilla y tío del Duque de Lerma.

Otro hecho destacable en la historia de Cigales es que durante la guerra de la Independencia contra Francia, José Bonaparte estableció su cuartel general en la villa.

En esta villa se encontraron pátnas en la iglesia de Santiago (Fig. 204). Esta iglesia fue declarada bien de interés cultural con la categoría de monumento el 9 de Octubre de 2001 (**BOE 09/10/2001**). La caracterizan dos estilos arquitectónicos: renacentista y herreriano (**BOE 25/11/1999**). La iglesia tiene planta de salón con tres naves de igual altura y cabecera formada por tres ábsides semicirculares. Según la descripción del Boletín Oficial del Estado (**BOE 25/11/1999**) su construcción se realizó en tres etapas:

La primera etapa (1534-1590), corresponde a la construcción de la cabecera y primer tramo de las naves y ventanales, a cuyo frente estuvo Juan de Sarabia. En la segunda etapa (1591-1630), en la que se construyeron el resto de las naves, las bóvedas, la fachada de Santiago y la de San Juan y parte de la torre norte, las obras fueron dirigidas por Diego de Praves y su hijo Francisco. Y la tercera etapa (1768-1772), en la que se hizo el coro, las bóvedas del coro y el sotocoro, la portada de poniente y la torre sur.

En el BOE se indica además que la fachada principal, en estilo herreriano, es obra de Diego de Praves y que la portada sur de Santiago fue construida entre 1591 y 1606 bajo la dirección y planos de Diego de Praves. Las pinturas y esculturas del templo están dedicadas a santos dominicos, orden a la que perteneció el mecenas de la iglesia Fray Antonio Alcalde, ilustre hijo de la villa que llegó a ser obispo de Yucatán y Guadalajara

(México), de donde envió los fondos con que fue levantada la segunda torre tal y como reza la lápida en la fachada de la parroquia.



Fig. 204. Iglesia de Santiago (Cigales). a) Vista general; b) fachada principal, de estilo herreriano (orientación O).

Sin embargo, en el BOE se omite que la iglesia fue llevada a cabo por Rodrigo Gil de Hontañón (**Parrado del Olmo, 1990**), aunque si bien es cierto que la primera fase de la obra fue ejecutada por Juan de Sarabia. Además parte de la información del BOE es confusa ya que la fachada principal es también la fachada de poniente, es decir se está indicando la ejecución de las obras de esta fachada en dos épocas distintas. En realidad sucede que el autor de la traza de la fachada principal es Diego de Praves pero no fue hasta el siglo XVIII bajo la dirección de Manuel Godoy **Parrado del Olmo (1990)** cuando se ejecutaron las obras. En el período que transcurrió entre estas dos fases constructivas la fachada se cerró con una pared provisional de tierra. Esta obra fue financiada por el mecenazgo de Fray Antonio Alcalde que el año 1766 escribe interesándose por el estado inacabado de la iglesia de la que fue su pueblo natal. El hecho de que la fachada siga las trazas de Diego de Praves y no recoja ninguna de las tendencias arquitectónicas del siglo XVIII se debe a que en el contrato firmado por Manuel Godoy se recogía expresamente que así debía ser **Parrado del Olmo (1990)**.

Entre los años 1982 y 1983 se llevaron a cabo una serie de reparaciones (**San José Díez, 1992**) de las cuáles la única que afectó a la fachada exterior fue la reparación de la linterna de la torre sur.

#### 4.2.11.b Descripción de las pátinas y el sustrato pétreo

Las pátinas se tomaron de la fachada sur o de Santiago, éstas se conservaban en buena parte de la fachada (Fig. 205) aunque en algunas áreas se podía observar la piedra subyacente.

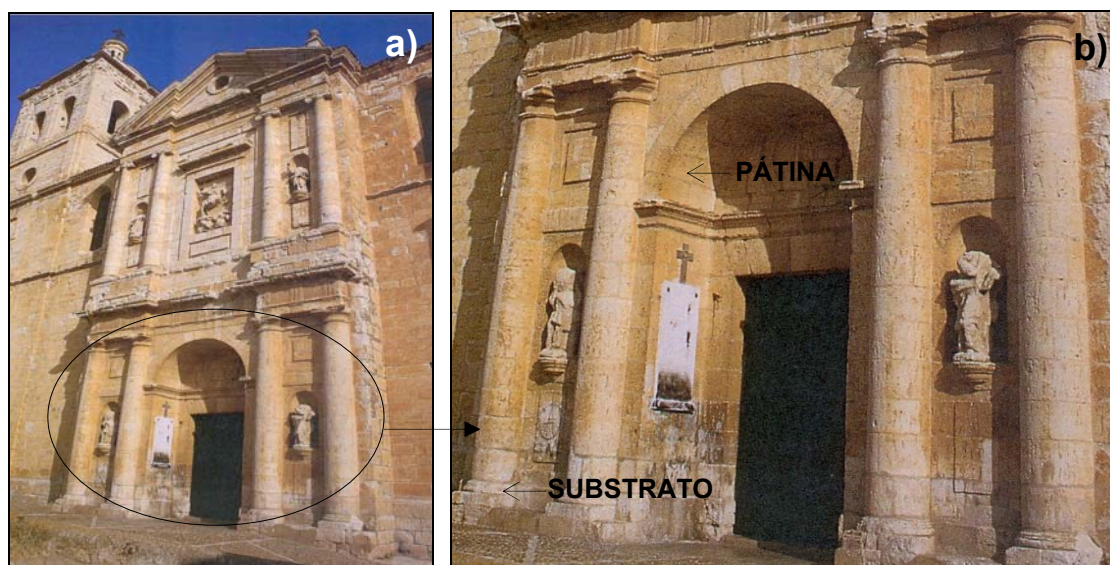


Fig. 205. Vista general (a) y de detalle (b) de la fachada sur o de Santiago de la iglesia de Santiago (Cigales). Se observa como la piedra está recubierta por pátinas aunque en ciertas áreas éstas se han perdido dejando ver el sustrato pétreo. Fotografías modificadas de (San José Díez, 1995).

En la tabla 79 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de la pátina como del sustrato. En las figuras 206-208 se encuentran representados estos valores.

Tabla 79. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid).

| Muestras                     | $L^*$            | $a^*$           | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Iglesia de Santiago pátina   | $59,78 \pm 0,01$ | $9,96 \pm 0,01$ | $21,69 \pm 0,00$ | $23,87 \pm 0,00$ | $42,95 \pm 0,00$ | $-20,64 \pm 0,00$ |
| Iglesia de Santiago sustrato | $61,73 \pm 0,01$ | $4,01 \pm 0,01$ | $14,06 \pm 0,01$ | $14,63 \pm 0,00$ | $28,84 \pm 0,01$ | $-4,71 \pm 0,00$  |

Notas: Tonos rojos ( $+a^*$ ), tonos verdes ( $-a^*$ ), tonos amarillos ( $+b^*$ ) y tonos azules ( $-b^*$ ).

Se observa como la luminosidad del substrato es mayor que la de la pátina aunque no difiere mucho ya que el substrato presentaba suciedad. Además la pátina presenta mayor croma e índice de amarillo así como menor índice de blanco que el substrato. Los parámetros cromáticos  $a^*$  y  $b^*$  son también mayores en la pátina lo que responde a su color anaranjado.

En cuanto al substrato el análisis mineralógico indica que es una caliza con algo de cuarzo mientras que la pátina está compuesta por calcita, algo de cuarzo, whewellita e hidroxiapatito.

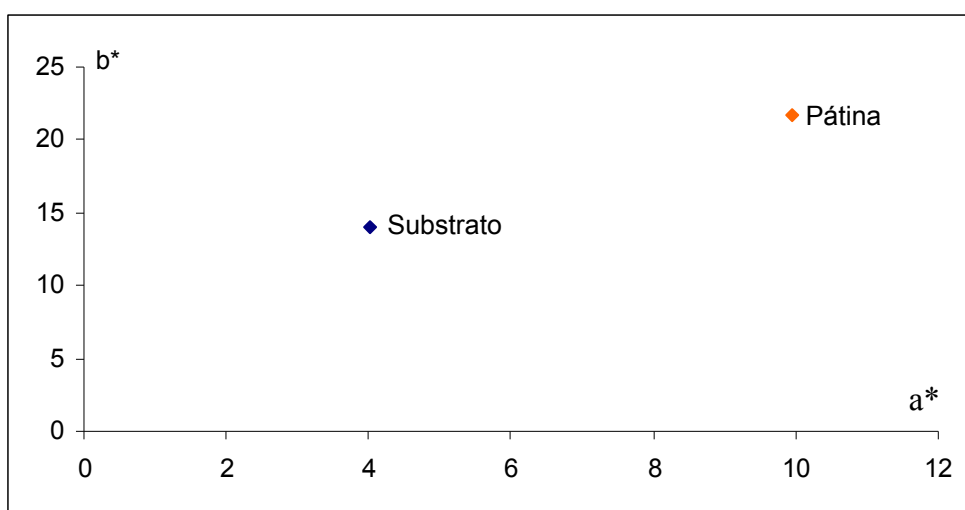


Fig. 206. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas de la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid).

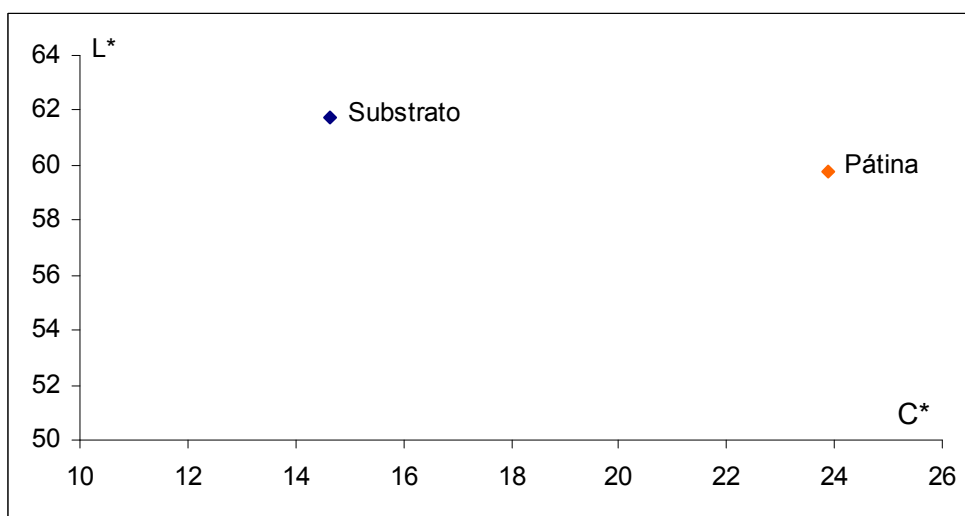


Fig. 207. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ) de las medidas de la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid).

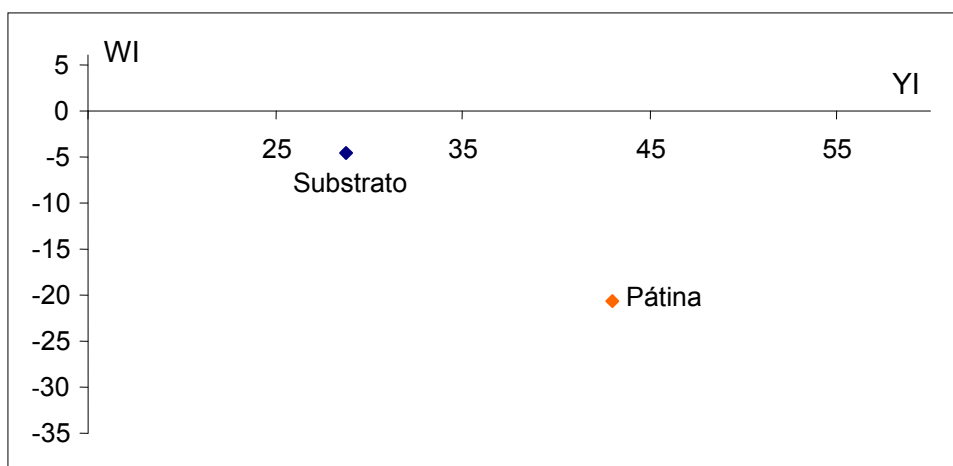


Fig. 208. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las medidas de la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid).

En el estudio realizado mediante microscopía óptica se observa que el substrato es una biomicrita con fragmentos de ostrácodos, moluscos, moldes de gasterópodos y caráceas, algo de cuarzo (aproximadamente 2%), algún intraclasto micrítico y porosidad tipo vug en la que se desarrolla cementación tipo drusy en los poros (Fig. 209). Además presenta un criptobandeado y vénulas filiformes. Al completar el estudio mediante microscopia electrónica se observan pequeñas cantidades de óxidos de Ti y Fe y sulfato de Ba.

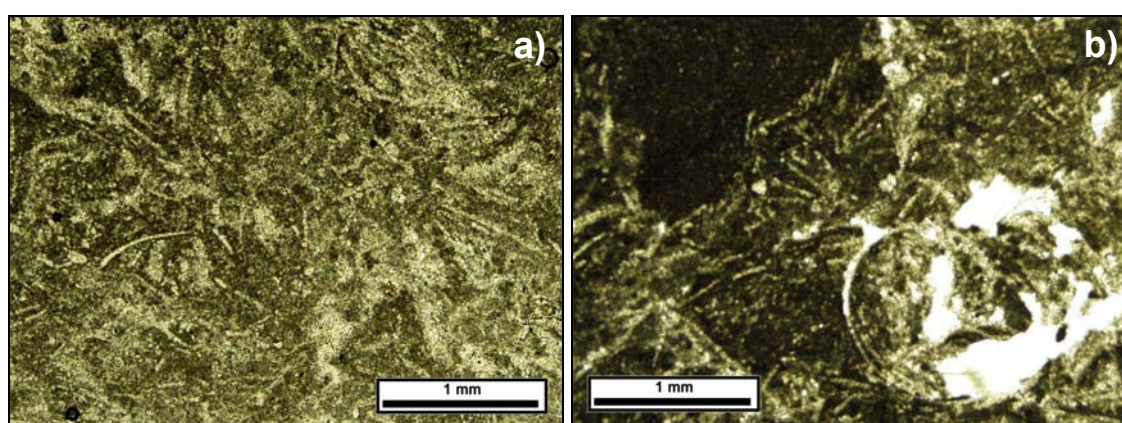


Fig. 209. a y b) Imágenes de la caliza biomicrítica que constituye el substrato de las pátinas de la iglesia de Santiago en Cigales (Valladolid) en la que se aprecian fragmentos de ostrácodos y moldes de caráceas, en b) se pueden observar un intraclasto en la zona superior izquierda y un molde de gasterópodo en la inferior derecha.



Podrían tratarse de las calizas del Mioceno-Plioceno denominadas serie carbonatada de la superficie del Páramo y descritas en el MAGNA de la zona (**Del Olmo et al. 1982**) como calizas microcristalinas con gasterópodos, ostrácodos y charáceas. De hecho en la “Escriptura de obligación de Bernardo Martín de sacar piedra para la obra de la iglesia” en el siglo XVIII (**Parrado del Olmo, 1990**), se indica la extracción la piedra de las canteras del Montecillo (actualmente existe un lugar denominado El Montecillo y está situado en esta serie, 4 Km al NNO de Cigales) o de cualquier cantera del término de Cigales, lo que corrobora la proximidad a la villa del material utilizado. El Montecillo, según información obtenida por **San José Díez (1995)** en el archivo histórico provincial, limitaba al E con Montes de Corcos, al O con el camino que iba a Ampudia, al N con el monte de Ampudia y al S con tierras de vecinos de Cigales, lo que se aproxima a la posible localización de canteras inferida a través de la litología expuesta anteriormente. Por otra parte **San José Díez (1992)** apunta que la piedra empleada en la construcción o para la fabricación de cal era traída de las canteras de: Corcos, valle del Sagradal (Cigales), el Montecillo (por la parte del costado y por la parte del camino de Ampudia), San Pelayo, Revenga, Villillas, valle del Hoyo Güero, Matapán y Resbaladeros. Además, según **San José Díez (1992)** la cal utilizada en la obra se compró durante la primera y la tercera fase pero durante la segunda fase, es decir entre los años (1591-1630), se hacía en dos hornos mandados construir en Cigales para tal propósito. Corcos también se encuentra en la serie anteriormente mencionada y en Matapán, 1 km al Noroeste, afloran micritas fosilíferas con gasterópodos y charáceas de apenas 1 m de espesor (**Del Olmo et al. 1982**) del Mioceno superior. En un estudio más exhaustivo sobre la procedencia del material habría de verificarse la localización de las restantes canteras mencionadas por **San José Díez (1992)**.

El estudio, mediante microcopía óptica, de la pátina revela que ésta está constituida por dos capas (Fig. 210 y 211), ambas son continuas, la capa exterior presenta un aspecto anaranjado y es bastante homogénea aunque se pueden llegar a distinguir laminaciones, su espesor mínimo, medio y máximo es de 30, 60 y 200  $\mu\text{m}$  respectivamente. Presenta un contacto bastante neto con la capa interna. La capa interna por su parte presenta una coloración oscura con luz polarizada plana, y al cruzar nícoles se observa su carácter isótropo. El contacto con el substrato es heterogéneo, su espesor mínimo mínimo, medio y máximo es de 30, 60 y 230  $\mu\text{m}$  respectivamente.

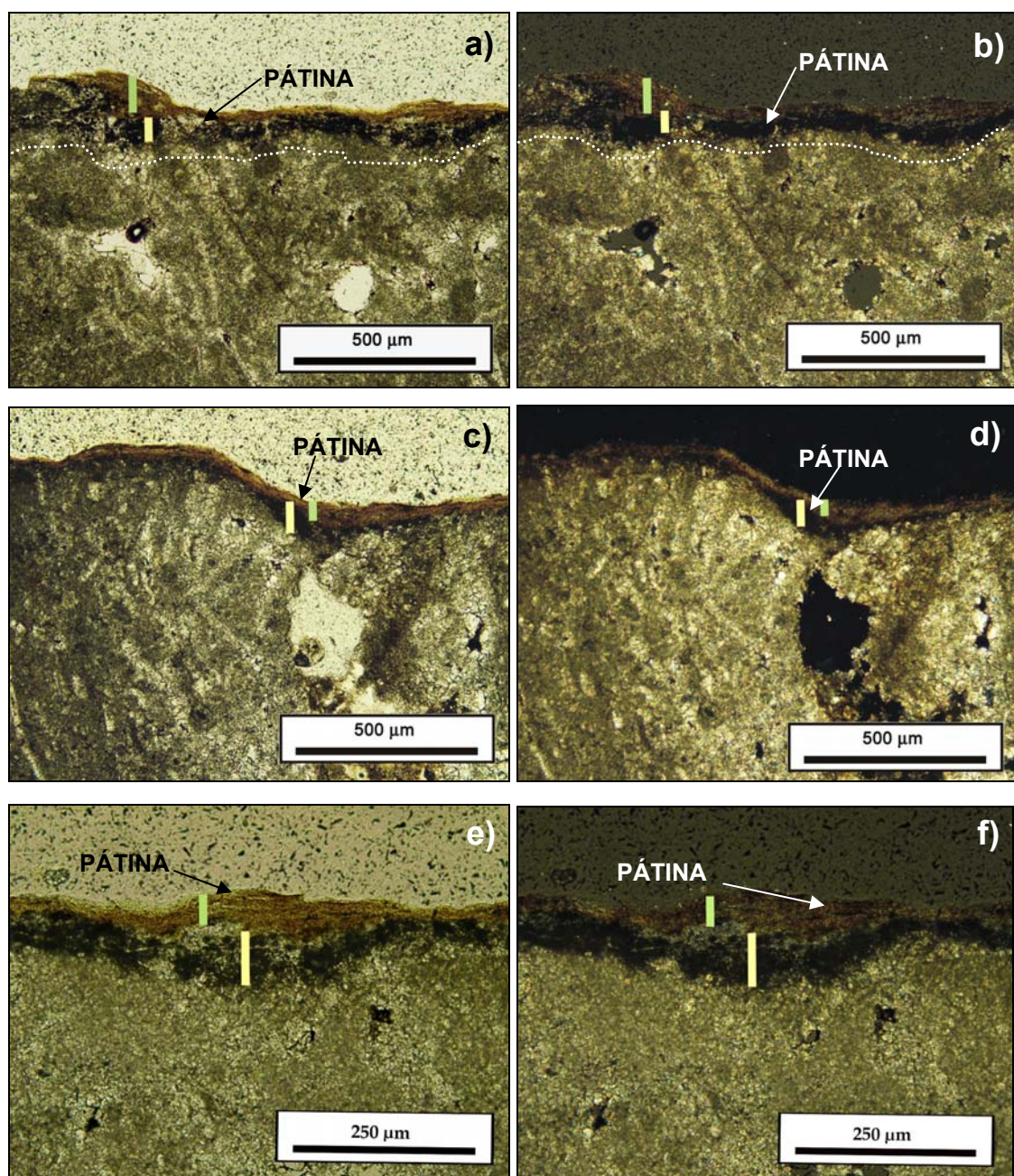


Fig. 210. Distintos ejemplos de las características de la pátina de la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid) al observarse con microscopía óptica, en todas ellas se aprecian dos capas. Las líneas perpendiculares verdes marcan la capa externa, mientras que las amarillas señalan la capa interna de carácter isótropo. En a) y b) se ha separado con una línea discontinua blanca el contacto entre pátina y sustrato para que sean más fácilmente identificables; en c) y d) se aprecia como se adapta a la topografía del sustrato y en e) y f) se puede observar a mayor escala, lo que permite apreciar las ligeras laminaciones que presenta la capa externa. Las imágenes a), c) y d) fueron tomadas con nícoles paralelos, mientras que b), d) y f) con nícoles cruzados.



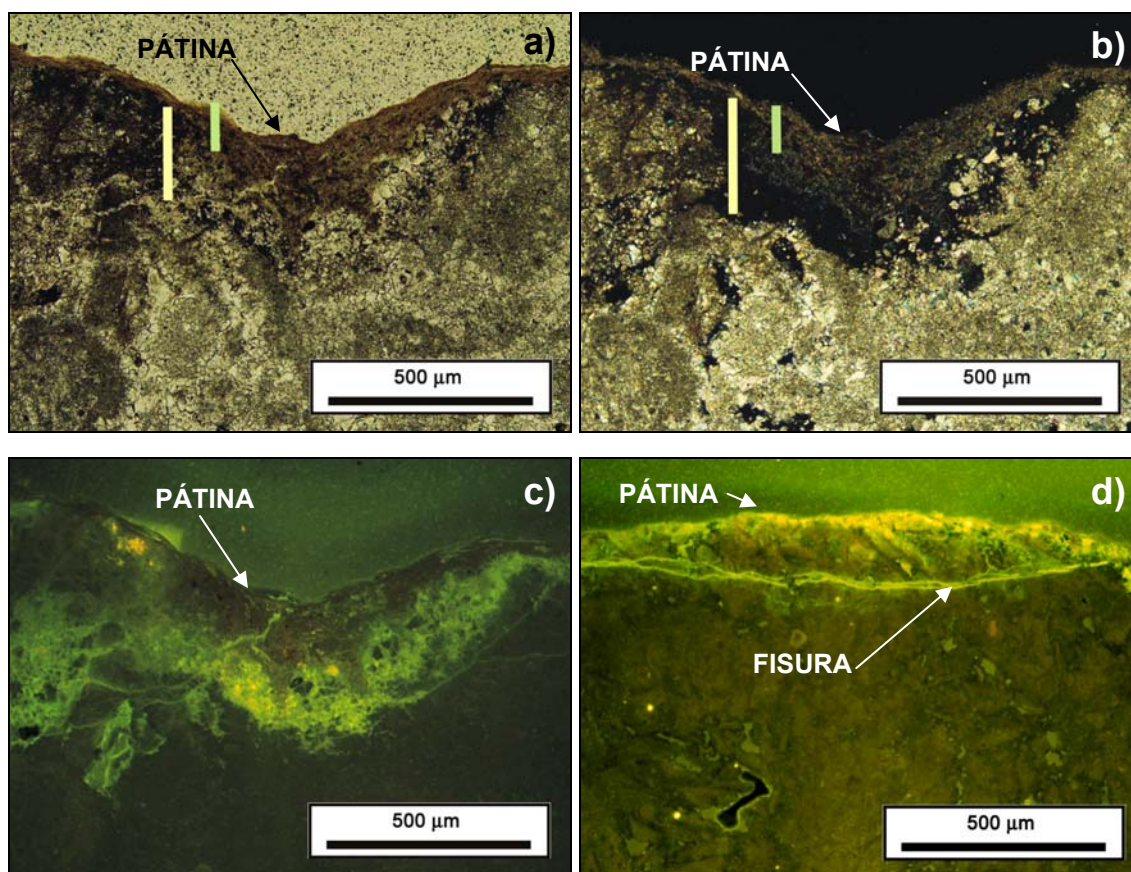


Fig. 211. Imágenes, a) con nícoles paralelos y b) con nícoles cruzados de la pátina de la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid), en las que se aprecia como si el espesor se mide perpendicularmente a la superficie externa de la fachada y no perpendicularmente al contacto con el substrato sufre variaciones debido a que la pátina en este caso se encuentra rellenando un hueco. En c) y d) se observa la existencia de fisuras tanto perpendiculares al contacto con el substrato (c) como paralelas a éste (d).

Mediante el estudio con microscopia electrónica de barrido se observa que la capa interna de carácter isótropo está formada por fosfato de calcio con morfología esponjosa. En las zonas donde se encuentra rodeando cristales de calcita pertenecientes al substrato adopta una morfología fibrosa (Fig. 212). En la capa externa se aprecian con más claridad las láminas mencionadas en la descripción realizada mediante microscopía óptica, a veces estas láminas corresponden a lentejones de sulfato de Ba (Fig. 212 b y d) en los que en algunos de ellos, también se detecta algo de Sr, y otras veces se debe a variaciones composicionales. En la figura 212 c se han señalado tres puntos cuyos análisis EDS se muestran en la misma figura. El punto 1 se corresponde con uno de los lentejones de distinta composición y se caracteriza por ser más rico en Al, Si y Fe y más pobre en Ca y P, lo que indica un contenido más alto de arcillas. Los puntos 2 y 3

presentan composiciones más semejantes entre sí aunque con ligeras variaciones y parecen indicar una posible mezcla de arcillas con fosfato de calcio. También se han detectado en esta capa externa pequeñas partículas de óxido de Ti y óxidos de Fe como se aprecia en la figura 212 c y e.

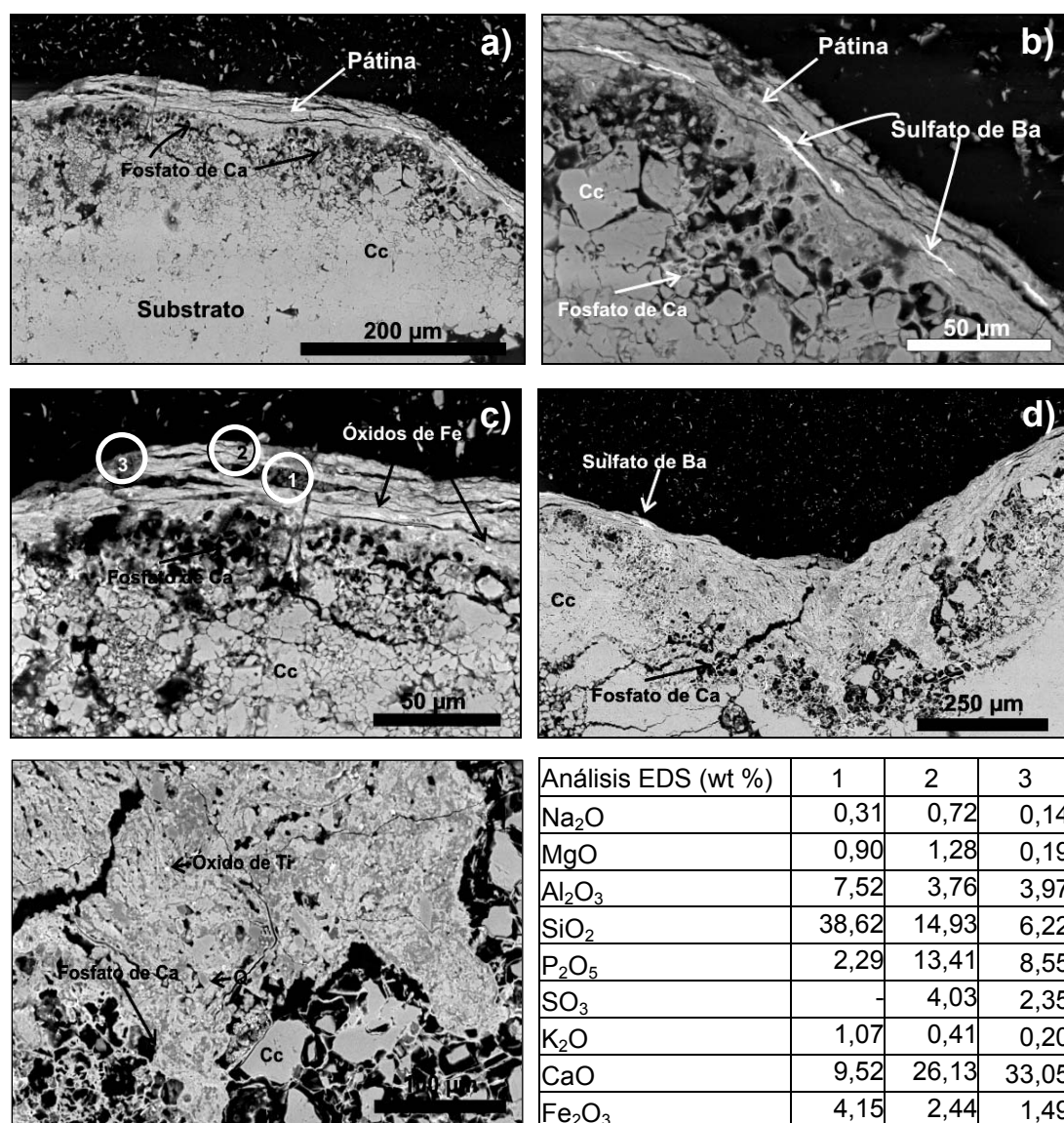


Fig. 212. Imágenes SEM-BSE en las que se observan perfiles de la pátina de la iglesia de Santiago (Cigales, Valladolid). En todas ellas se observan las fibras de fosfato de Ca en contacto con los cristales de calcita; en b) se observan lentejones de sulfato de Ba en la capa externa; en c) se observan los puntos de análisis cuyos resultados se recogen en la tabla f) así como se señalan pequeñas partículas de óxido de Fe; d) muestra una imagen general de la pátina de la que luego se muestra en detalle la zona interna en e) donde se distinguen pequeñas partículas de óxido de Ti. Cc: calcita.

Los resultados obtenidos mediante la técnica EDXRF se reflejan en la tabla 80. Las dos primeras columnas de la tabla 80 muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar, mientras que las tres últimas columnas muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S). Se observa que existe un incremento de todos los componentes de la pátina con respecto al sustrato a excepción del Ca que en la pátina disminuye. Es destacable el aumento de Fe, Ti y Mn pero también el aumento de elementos pesados como Zn, Sr y Pb. Hay que tener en cuenta que las líneas L del Ba se solapan con las K del Ti. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con la microscopía electrónica se introdujo el Ba en la resolución matemática del espectro, si no se hubiera dispuesto de esta información se habría obtenido únicamente el resultado del Ti. En la figura 213 se observa la diferencia entre los espectros EDXRF del sustrato y de la pátina.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección del Ca, Sr y Ba en la pátina (Fig. 214) mientras que en el sustrato se detectó Ca y en algún pulso puntual algo de Sr pero con una intensidad muy baja. Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en la pátina. El P se detectó en todos los pulsos pero la intensidad del primer pulso siempre fue menor a la del resto de pulsos realizados en profundidad (Fig. 215).

Tabla 80. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos (2 primeras columnas) y valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca (3 últimas columnas). Muestras de la iglesia de Santiago, Cigales.

|    | VA-CI-01-S     | VA-CI-01-P | VA-CI-01-P   | VA-CI-01-S | VA-CI-01-P-S |
|----|----------------|------------|--------------|------------|--------------|
|    | Sin normalizar |            | Normalizados |            |              |
| Si | 353            | 1556       | 4.92E-03     | 4.84E-04   | 4.44E-03     |
| P  | 72             | 2415       | 7.64E-03     | 9.87E-05   | 7.54E-03     |
| S  | 632            | 2147       | 6.79E-03     | 8.66E-04   | 5.93E-03     |
| Cl | 224            | 326        | 1.03E-03     | 3.07E-04   | 7.25E-04     |
| K  | 0              | 8430       | 2.67E-02     | 0.00E+00   | 2.67E-02     |
| Ca | 729755         | 316006     | 1.00E+00     | 1.00E+00   | 0.00E+00     |
| Ti | 135            | 3064       | 9.70E-03     | 1.85E-04   | 9.51E-03     |
| Mn | 199            | 2683       | 8.49E-03     | 2.73E-04   | 8.22E-03     |
| Fe | 1912           | 88503      | 2.80E-01     | 2.62E-03   | 2.77E-01     |
| Cu | 0              | 1408       | 4.46E-03     | 0.00E+00   | 4.46E-03     |
| Zn | 82             | 10070      | 3.19E-02     | 1.12E-04   | 3.18E-02     |
| Sr | 68             | 1123       | 3.55E-03     | 9.32E-05   | 3.46E-03     |
| Pb | 0              | 1130       | 3.58E-03     | 0.00E+00   | 3.58E-03     |
| Ba | 0              | 3016       | 9.54E-03     | 0.00E+00   | 9.54E-03     |

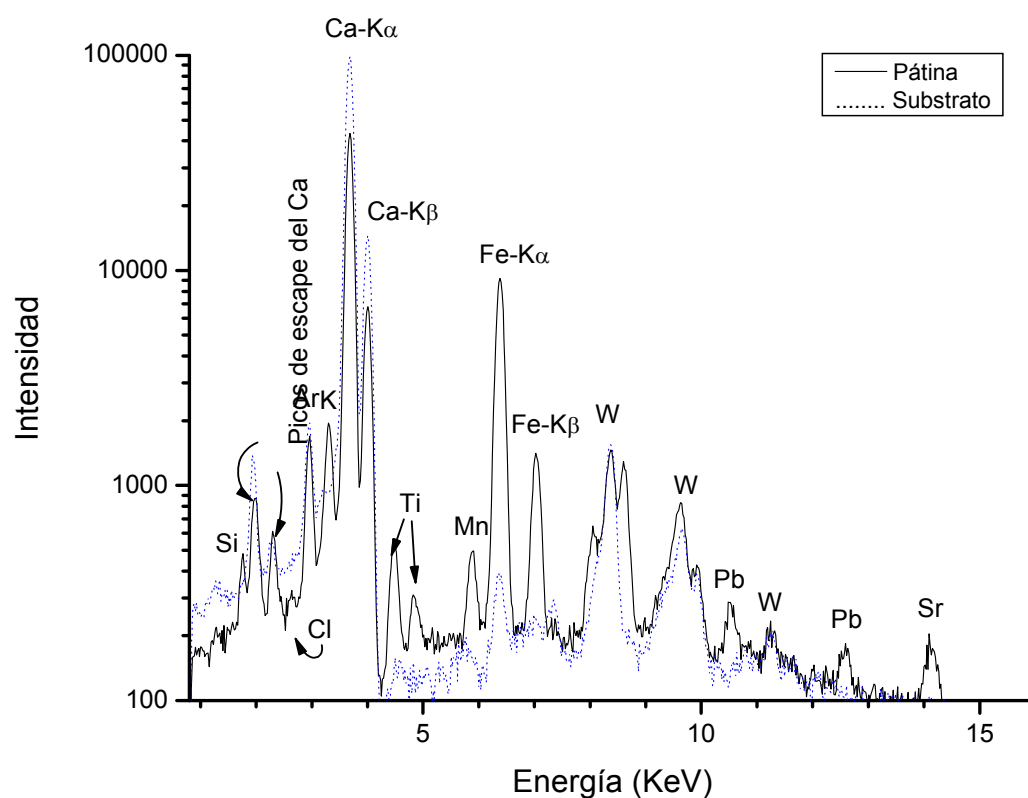


Fig. 213. Espectro EDXRF de la pátina y del sustrato de la iglesia de Santiago, Cigales.

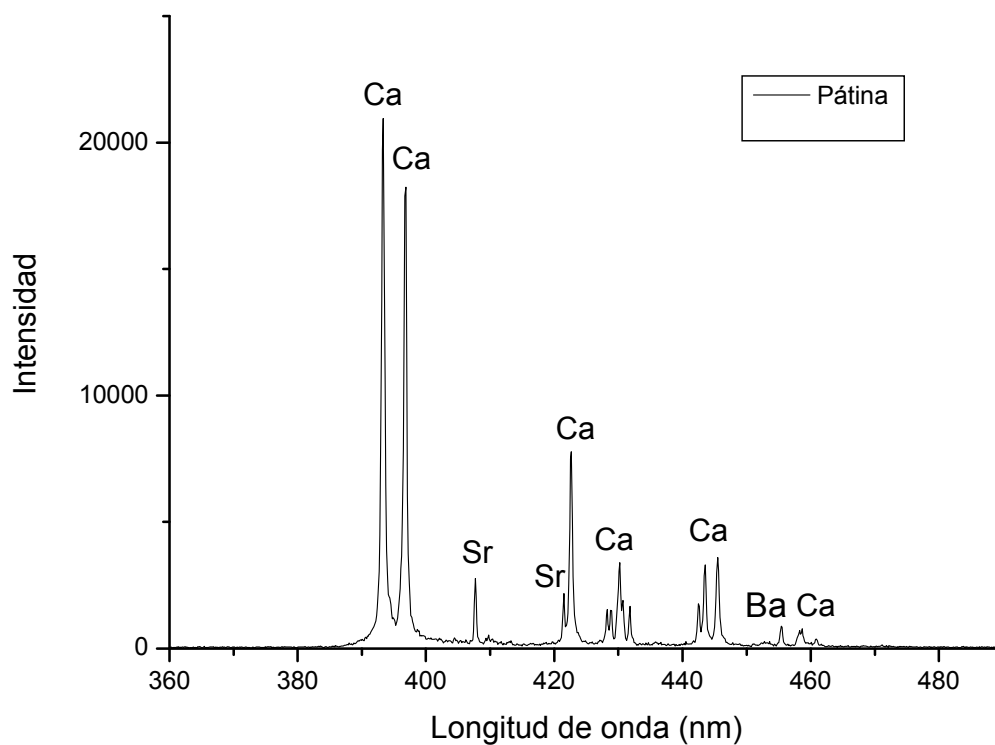


Fig. 214. Análisis LIBS de la pátina de la iglesia de Santiago, Cigales. Centro 430 nm.

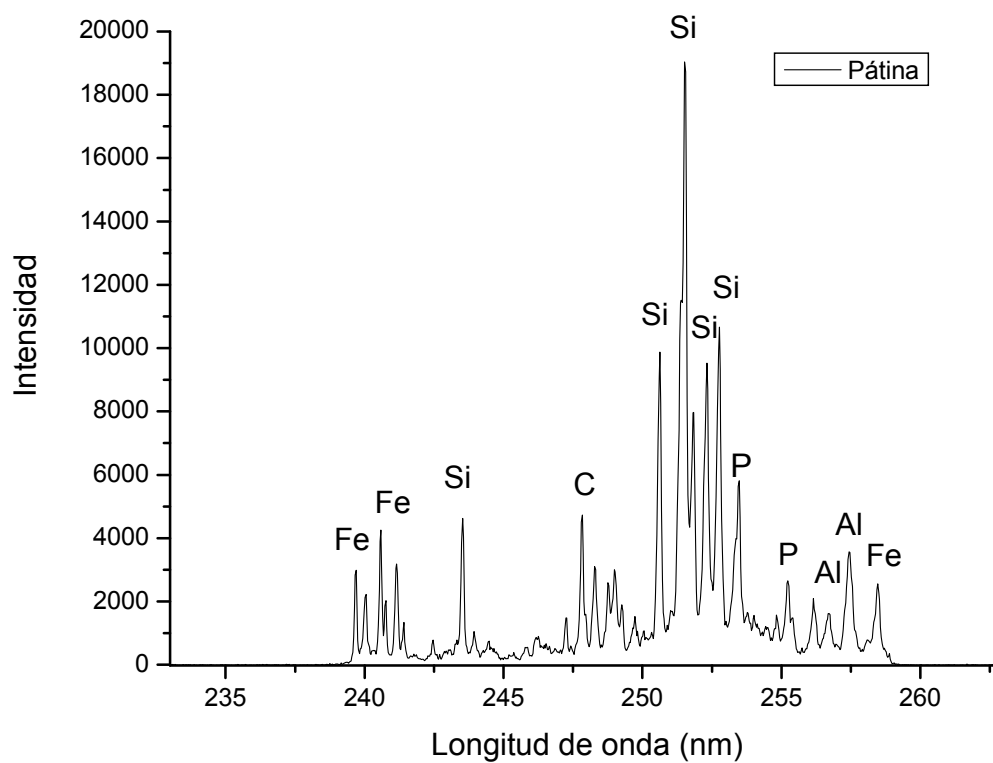


Fig. 215. Análisis LIBS de la pátina de la iglesia de Santiago, Cigales. Centro 250 nm.

No se pudieron realizar análisis mediante cromatografía iónica al no disponer de suficiente cantidad de muestra.



#### 4.2.12 Pátinas de Lisboa (Portugal)

##### 4.2.12.a Localización e historia. Contexto

En Lisboa (coordenadas UTM: 29S 482145, 4283248) se seleccionó un monumento para el estudio de pátinas, el monasterio de los Jerónimos de Belem (Fig. 216) que fue declarado “Monumento Nacional” en 1904 y “Patrimonio Cultural de la Humanidad” en 1984 por la UNESCO.



Fig. 216. Vista general de la fachada sur del monasterio de los Jerónimos (Lisboa, Portugal).

Se encuentra en el actual centro de Lisboa (Portugal) en la margen norte del río Tajo; se emplaza en el lugar de donde partieron las primeras naves que fueron hacia la India o Brasil (**Cardão Mourao, 2001**), la playa “do Restelo”. En este lugar existía, en el siglo XV, una intensa actividad pero faltaba un lugar de culto y un cementerio, así pues el infante don Enrique, el Navegante, mandó construir una iglesia y un pequeño cenobio para los Caballeros de la Orden de Cristo (**Cardão Mourao, 2001**). Cuarenta y seis años después de la muerte de don Enrique, don Manuel I de Portugal, inmediatamente después de ser coronado en 1495, ordenó construir un monasterio en ese mismo lugar. Por lo que los Caballeros de la Orden de Cristo tuvieron que ceder los terrenos a favor de la Congregación de los Jerónimos debido a la predilección que tenía don Manuel I por la misma. Para la construcción del monasterio don Manuel I donó la vigésima parte del oro cobrado por la venta de la pimienta de Guinea, especias y piedras de la India todo ello con el propósito de contratar a los mejores maestros y costear toda la edificación (**Cardão Mourao, 2001**). Entre las funciones que el rey quiso dar al monasterio estaba la de Residencia Real, pero tras su muerte en 1521 esta idea se deshechó. La que sí se mantuvo fue la función empresarial de almacén de provisiones



de los navíos. Estos almacenes se situaron al oeste de la iglesia y con cara abierta al sur (**Cardão Mourao, 2001**), es decir de cara al río. Don Manuel I también quiso que se hiciera un Panteón Real para él y para su línea sucesoria (**Cardão Mourao, 2001**).

Se sabe que el comienzo de los trabajos fue en 1499 o en 1500 y que la colocación de la primera piedra se realizó el 6 de Enero de 1501 o 1502. Los cronistas refieren la existencia de un arquetipo o planta, de proyecto original, que actualmente se encuentra desaparecido, y que permaneció guardado en el monasterio hasta 1833 (**Cardão Mourao, 2001**). Según aquel proyecto, planificado por el arquitecto Diogo Boytac (o Boitaca), el área a construir sería cuatro veces mayor de la que fue efectivamente edificada. Por ejemplo, estaban previstos cuatro claustros de diferentes tamaños y funciones, pero solo se llegó a iniciar un segundo claustro, de estilo «jónico», cuya construcción fue luego abandonada. El edificio se construyó prácticamente en tres fases durante el siglo XVI (1502-1516, 1516-1521, 1521-1601). Las obras posteriores del siglo XVII y XVIII fueron meramente decorativas, litúrgicas o de circunstancia; las del siglo XIX fueron de recomposición o de restauración, y las últimas, de 1940, correspondieron a la necesidad de corregir desmanes y reintegrar al templo y al conjunto del monumento su función primitiva (**Cardão Mourao, 2001**).

Fue trazado en estilo manuelino por Boytac, quien dirigió las obras entre 1502 y 1516, posteriormente fue “João de Castilho” (Juan del Castillo), su colaborador, quien dirigió las obras al ser destinado Boytac a dirigir otras obras reales. Así pues Boytac fue responsable entre otras partes del monasterio, de la construcción del primer piso del claustro, de decoración manuelina y en el cual empleó arcos abatidos, de la capilla mayor primitiva y de las paredes periféricas de la iglesia. En 1521, año en que falleció don Manuel I de Portugal, se había concluido el cuerpo de la iglesia, con la excepción de la bóveda del crucero, la sacristía, el refectorio, el portal sur o lateral, el portal poniente o axial, y el claustro principal, excepto la galería del segundo piso, pero quedaba inacabada la Sala del Capítulo de la que se hizo apenas el portal, las paredes y el ábside (**Cardão Mourao, 2001**). El tercer período de construcción del monasterio, que va de 1521 a 1601, estuvo a cargo de “João de Castilho”, “Diogo de Torralva” (Diego de Torralba) y Jerónimo de Ruão. Se concluyeron entonces los pilares y bóvedas del crucero de la iglesia, el segundo andar del claustro principal, el coro alto, y se construyó la actual capilla mayor, además se modificaron internamente con gusto del renacimiento las capillas de los altos del transepto, y el jardín del claustro principal

(**Cardão Mourao, 2001**). Fue Catalina de Austria (1507-1578) (viuda de Juan III -reinó de 1521 a 1557-) quien mandó modificar la capilla mayor. Durante los reinados de Sebastián I (1557-1578), de Felipe I de Portugal y II de España (1580-1598), Felipe II de Portugal y III de España (1598-1621), Felipe III de Portugal y IV de España (1621-1640), Pedro II de Portugal (1648-1706) y Juan V de Portugal (1706-1750) se introdujeron nuevos elementos de decoración. En 1584, Felipe I de Portugal y II de España retiró al monasterio de los Jerónimos el rendimiento del 5% sobre algunos productos ultramarinos, lo que le condujo al inicio de las dificultades financieras (**Cardão Mourao, 2001**). En 1625 se construyó la escalera conventual y la sala que da acceso a la galería del claustro. También se inició el proceso de secularización del monasterio. En 1684 se produjo un incendio en los almacenes existentes sobre las arcadas que arruinó parte de las mismas. En 1707, se acomoda la parte de debajo de las arcadas para la caballería inglesa, tapando todos los arcos con paredes de ladrillos. En 1723, la Bodega Real pasó a ocupar parte de las arcadas y en 1756, se instaló en ellas la aduana de Lisboa. El terremoto de 1755 y los terremotos precedentes, no causaron daños graves en el monasterio, y las reparaciones necesarias fueron menos importantes que las llevadas a cabo en el siglo XIX. Durante el siglo XIX acontece la desfiguración y destrucción del edificio, al igual que su desmantelamiento y dispersión de obras artísticas. En 1808-1813 las tropas británicas instalaron en el monasterio, el Hospital Militar Británico, permaneciendo allí durante cinco años, ocupando las galerías superiores del claustro, y tapiando los arcos girados hacia la terraza.

En 1833, el monasterio se incorporó a la corona. Se instaló del instituto educativo fundado por Pina Manique, a Casa Pia, pasando la iglesia a ser sede parroquial (**Cardão Mourao, 2001**). El 28 de Diciembre de 1833 se dictó el Decreto de secularización inmediata del “Mosteiro de Nossa Senhora de Belém”, y un poco más tarde, con el Decreto fechado el 28 de Mayo de 1834 se decidió la extinción en Portugal de los conventos, monasterios, colegios, hospicios y cualesquiera casas de religiosos o de órdenes religiosas. Consecuentemente, se deshicieron las acomodaciones domésticas de los frailes: los dormitorios, el refectorio, las oficinas, la hospedería, etc., con toda su riqueza artística. Además, se desmanteló la biblioteca con sus ocho mil volúmenes, los altares del coro y del claustro, perdiéndose el monumental estante coral y se demolió el vestíbulo y el antecoro, destruyendo los azulejos mozárabes existentes. La destrucción prosiguió debido al gusto de lo ochocentista de intervenir en los monumentos, en

nombre de una “pureza original”. Se hicieron proyectos siguiendo el neomanuelismo (**Cardão Mourao, 2001**). Se substituyó la torre octogonal de la iglesia por la actual, se restauraron las arcadas, no respetando su función original. Se aumentan los pináculos de la fachada sur y se concluye la bóveda de la Casa del Capítulo.

A partir de 1910 la tendencia ha sido intentar devolver al monumento su pureza original. Las antiguas arcadas y el dormitorio han adquirido un estatuto totalmente autónomo y sin interferencias con el monasterio, locales donde ahora están el Museo de Arqueología y Etnología y el Museo de Marina. De la misma forma, la Casa Pia de Lisboa adquiere un estatuto totalmente autónomo y sin interferencias con el monasterio (**Cardão Mourao, 2001**). Entre los años 1998-1999 y 2001-2002 el claustro ha sido sometido a un proceso de restauración y limpieza (**UOL, 2002**) debido a un acuerdo entre la “Associação World Monuments Fund Portugal” (WMFP) y el “Instituto Português do Patrimônio Arquitetónico” (IPPAR), llevándose a cabo el proceso de restauración en varias fases a lo largo de los cuatro años.

Los trabajos propiamente dichos de limpieza y de conservación para prevenir el deterioro causado por los agentes atmosféricos comenzaron en Febrero de 2000, después de una primera fase de estudios previos, siendo el coordinador del proyecto, Vasco Moreira Rato. Según **UOL (2002)** el claustro presentaba costras negras, colonización por organismos de la piedra, humedades y degradación de algunos materiales, entre otros problemas. La limpieza se realizó mediante procesos de nebulización, atomización de agua y técnicas láser. También se aplicaron biocidas (**Ascaso et al. 2002**) y productos para tratar las juntas y consolidar materiales. Para prolongar el efecto del trabajo de conservación y dar más resistencia a la piedra se aplicó un tratamiento final a la superficie de la piedra a base de agua de cal y un tratamiento hidrorrepelente en las zonas expuestas a las aguas pluviales.

#### 4.2.12.b *Descripción de las pátinas y el substrato pétreo*

En el monasterio de los Jerónimos se observó la posible presencia de pátinas en el Claustro (Fig. 217 a y b), en la fachada oeste (Fig. 217 c) (actual entrada del museo de Marina) y en zonas puntuales de la fachada sur (Fig. 217 d, e y f).

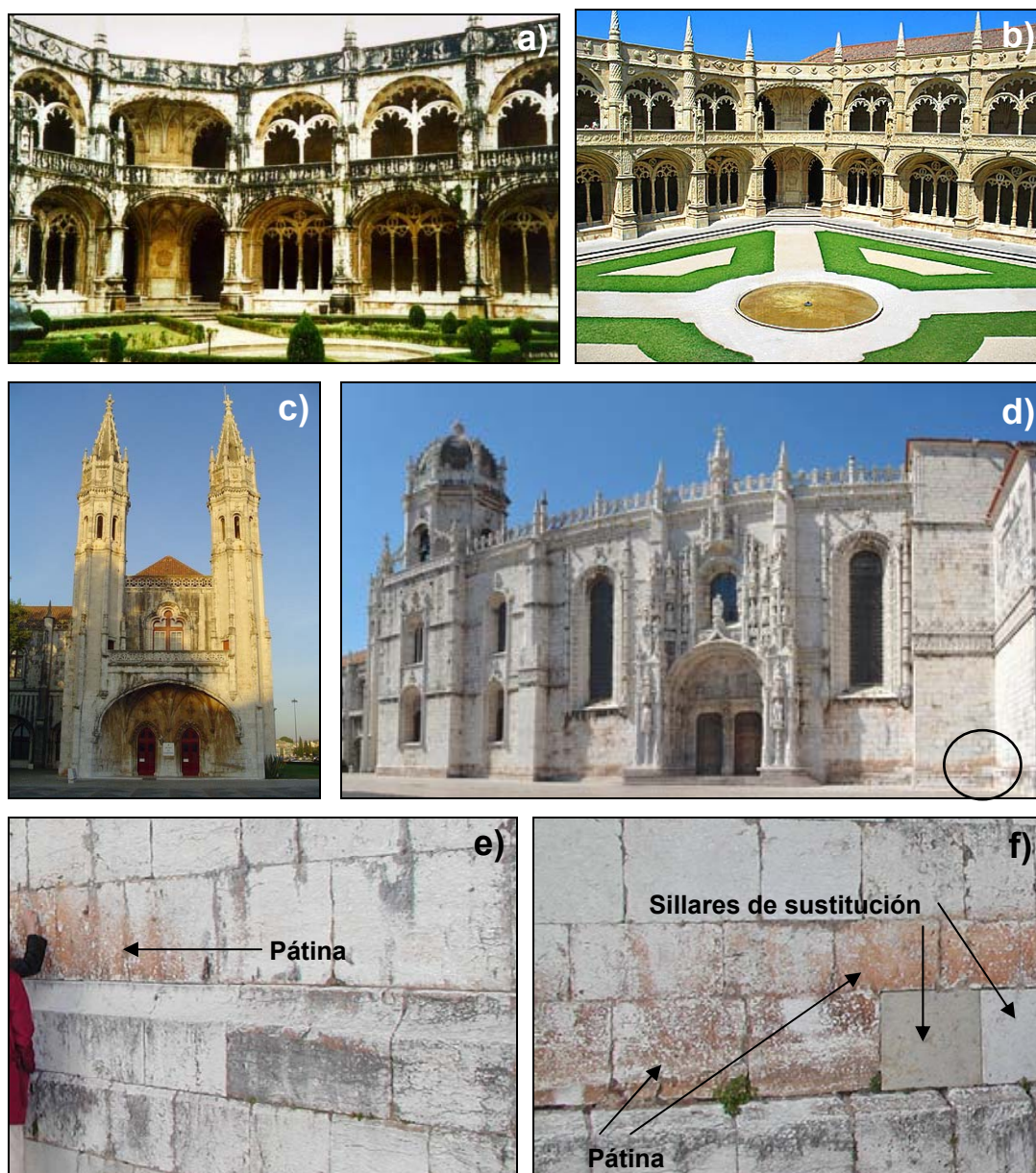


Fig. 217. a) Imagen tomada de **Cardão Mourao (2001)** en la que se muestra el claustro antes de la restauración, en ella se aprecia la presencia de suciedad y costras negras pero también zonas de color amarillo-naranja (posibles pátinas); b) imagen del claustro tras la restauración en la que éste presenta un color más homogéneo tras la limpieza y aplicación de agua de cal aunque se sigue apreciando la posible presencia de pátinas; c) actual entrada al Museo de Marina situado al oeste del monasterio en la que se aprecian zonas anaranjadas (presencia de pátinas); d) imagen de la iglesia de los Jerónimos en las que en algunas zonas se observa la presencia de pátinas en contraste con el color blanco de la piedra que constituye el sustrato; en e) y f) se muestra en detalle la zona muestreada señalada con un círculo negro en d); en f) además se aprecia la presencia de sillares que han sido sustituidos.

En el claustro, tras la restauración, las pátinas se encuentran parcialmente cubiertas por el agua de cal que fue utilizada en los muros, pero si se observan fotografías anteriores a esta intervención es más fácil distinguirlas. En la fachada oeste se distinguen claramente zonas de tono anaranjado que podrían ser posibles pátinas. Aunque en esta zona su presencia parece ser más evidente se decidió tomar las muestras de la cara oeste del brazo sur de la cruz de la iglesia por ser un lugar menos expuesto al público. No se han encontrado referencias exactas de las posibles restauraciones que se han desarrollado en esta fachada pero lo que sí se puede constatar es que las hubo, como demuestran los dos sillares de sustitución que se señalan en la figura 217 f.

En la tabla 81 aparecen los valores medios y la desviación estándar de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de la pátina como del substrato. Las diferencias entre pátina y substrato se pueden observar más claramente en las figuras 218-220.

Tabla 81. Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en el monasterio de los Jerónimos (Lisboa, Portugal).

| Muestras                              | $L^*$            | $a^*$            | $b^*$            | $C^*$            | YI               | WI                |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Monasterio de los Jerónimos Pátina    | $60,06 \pm 0,01$ | $12,57 \pm 0,04$ | $23,07 \pm 0,03$ | $26,27 \pm 0,04$ | $45,07 \pm 0,02$ | $-23,39 \pm 0,02$ |
| Monasterio de los Jerónimos Substrato | $74,04 \pm 0,01$ | $4,16 \pm 0,00$  | $13,08 \pm 0,01$ | $13,72 \pm 0,01$ | $23,76 \pm 0,01$ | $2,35 \pm 0,02$   |

Notas: Tonos rojos ( $+a^*$ ), tonos verdes ( $-a^*$ ), tonos amarillos ( $+b^*$ ) y tonos azules ( $-b^*$ ).

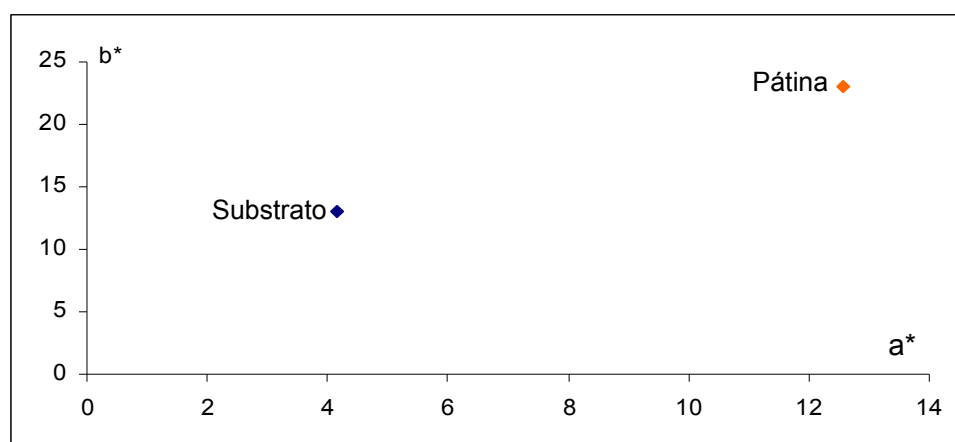


Fig. 218. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo) de las medidas del monasterio de los Jerónimos (Lisboa, Portugal).

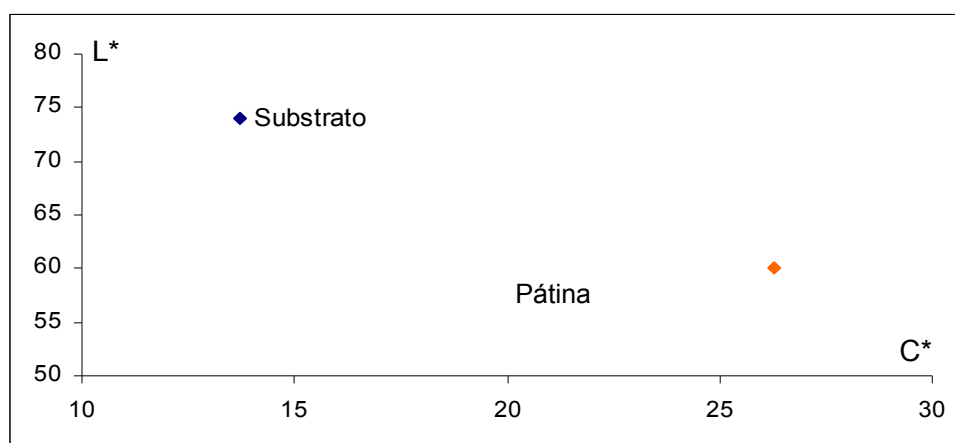


Fig. 219. Representación de la luminosidad (L\*) frente al croma (C\*) de las medidas del monasterio de los Jerónimos (Lisboa, Portugal).

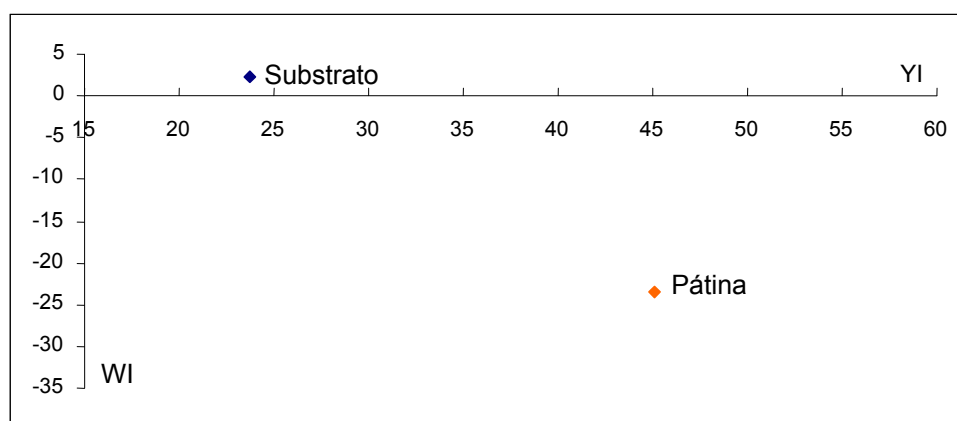


Fig. 220. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI) de las medidas del monasterio de los Jerónimos (Lisboa, Portugal).

El color de la pátina está caracterizado por un índice de amarillo alto (45 unidades), existe un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con respecto al substrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. Con respecto a la luminosidad ésta disminuye en la pátina y se produce además una disminución del índice de blanco.

El análisis mineralógico revela que el substrato de la pátina está compuesto por calcita mientras que en la pátina se ha encontrado calcita, whewellita, yeso e hidroxiapatito.

Mediante el estudio por microscopía óptica se determina que el substrato pétreo es una caliza fosilífera recristalizada en la que se distinguen restos de rudistas (Fig. 221). Presenta además cemento en mosaico tipo blocky y óxidos de Fe. **Oliveira Duarte (2003)** apunta que la piedra de edad cretácica, conocida como “lhoz” o “vidraço”, y



caracterizada por su cristalinidad y presencia de rudistas constituye los denominados “mármores de Pero Pinheiro” (“almiscado”, “barriga de freira”, “encarnadão”, etc.). Es una piedra utilizada en la construcción del monasterio de los Jerónimos, la Torre de Belén, la Basílica de la Estrella y el Palacio de “Ajuda” entre otros monumentos. **Cardão Mourão (2001)** también apunta que el monasterio se debió de construir con material calcáreo de “lío” que se extraería muy cerca del emplazamiento del mismo, en “Ajuda”, en el “Vale de Alcântara”, “Laveiras”, “Rio Seco” y “Tercena”. Por su parte **Ascaso et al (2002)** precisan a un más indicando la edad Cenomaniense (Cretácico superior) de la piedra de “lío”. Además indican que puede haber dolomita y minerales de la arcilla en menor presencia. **Figueiredo et al (2007)** clasifican la caliza de Lioz, siguiendo a Folk, como una biomicrosparita-biomicroesparrudita.

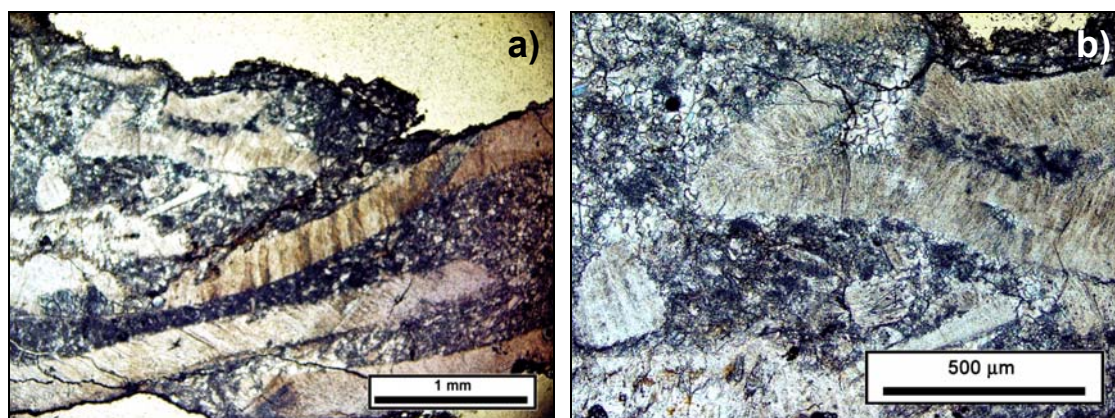


Fig. 221. Imágenes tomadas con microscopía óptica (nícoles paralelos) de la caliza que constituye el substrato pétreo de la pátina encontrada en el monasterio de los Jerónimos (Lisboa). Se aprecian fósiles de rudistas; b) presenta una imagen de detalle de un rudista.

El estudio mediante microscopía óptica de las pátinas revela que se trata de pátinas con bastante continuidad que se adaptan topográficamente a la morfología del substrato. Se distinguen dos capas. Al observarse con nícoles paralelos, en algunas zonas como en la mostrada en la figura 222 a, se distinguen claramente las dos capas y en otras como en la figura 222 b la capa interna podría confundirse con substrato alterado. La capa externa es de color anaranjado y presenta un espesor mínimo, medio y máximo de 30, 65 y 110  $\mu\text{m}$  respectivamente. La capa interna tiene un espesor mínimo de 30  $\mu\text{m}$ , medio de 70  $\mu\text{m}$  y máximo de 150  $\mu\text{m}$ . Al observarse con microscopía de fluorescencia se aprecia que aunque el substrato se encuentra fisurado no existen fisuras de importancia en la pátina ni en el contacto entre pátina y substrato.



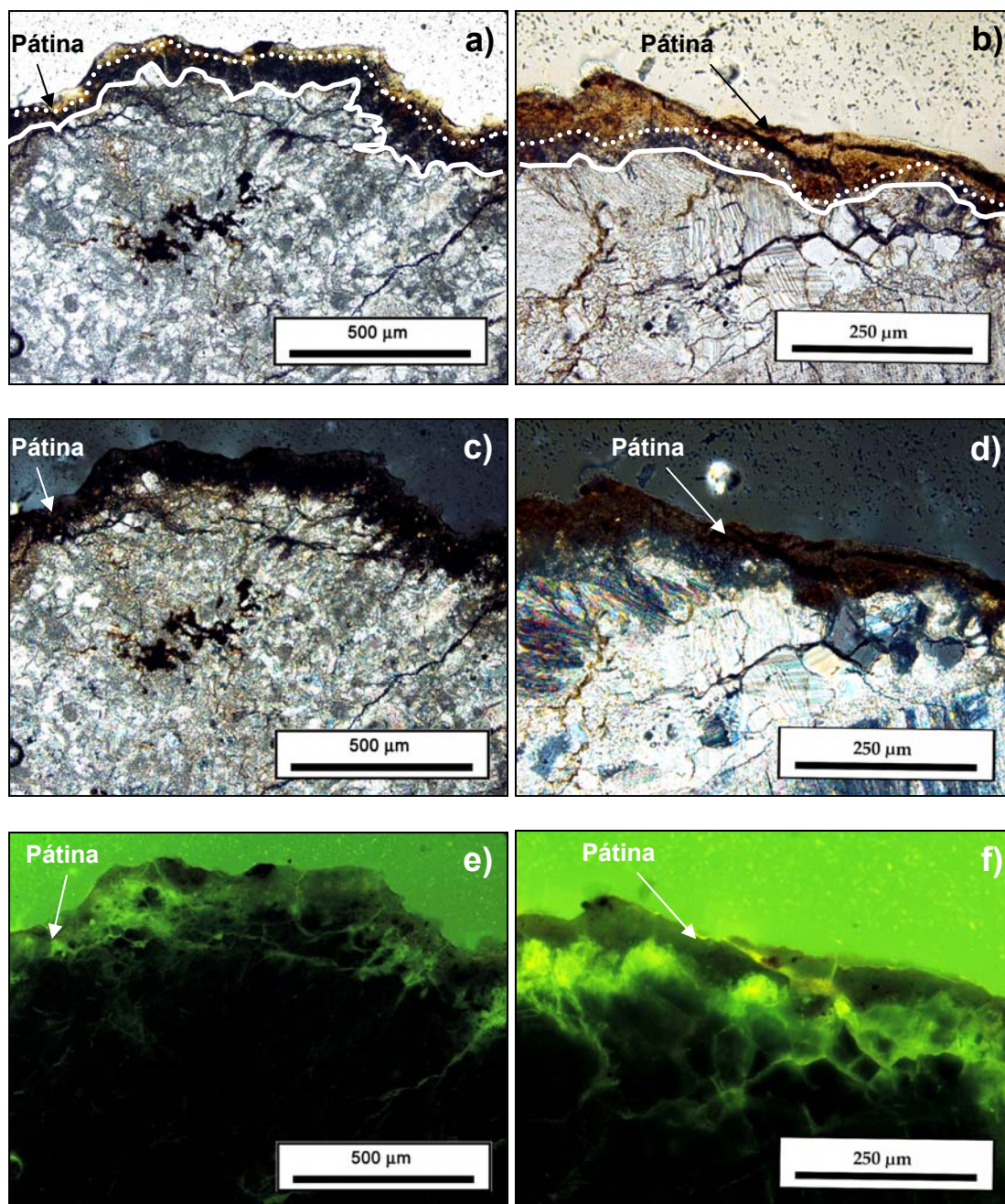


Fig. 222. Se muestran dos series de imágenes correspondientes a dos zonas distintas de la pátinas, así a), c) y e) corresponden a una misma zona observada con nicoles paralelos (a), nicoles cruzados (c) y microscopía de fluorescencia (e). b), d) y f) siguen la misma secuencia mostrando otra zona. Se observa como con nicoles paralelos (a y b) se distinguen dos capas una externa anaranjada y una interna marrón oscura a negra en a) pero que en b) es de aspecto grisáceo y podría confundirse con el sustrato. En c) y d) se observa como esta capa interna es de carácter isótropo y en e) y f) se observa como las fisuras afectan más al sustrato que a la pátina. La línea blanca continua marca la separación entre pátina y sustrato mientras que la línea blanca discontinua marca el límite entre las dos capas. En general la morfología de la pátina se adapta a la topografía del sustrato.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido muestra que la capa externa es mucho menos porosa que la interna, en la que se observa fosfato cálcico de aspecto fibroso. Su análisis EDS revela la presencia de elementos propios de los minerales de la arcilla como Si, Al, Ca, algo de Na y Mg al igual que Fe. También se encuentra P en su composición. Se observan inclusiones de óxido de Fe y Ti, incluso con contenido de Mn (Fig. 223 b). Puntualmente se han detectado en esta capa lentejones que contienen óxido de Pb y sulfato de Ba (Fig. 223 c). La capa interna está compuesta por fosfato de Ca, es bastante porosa y presenta un aspecto esponjoso formado por fibras, al ser observadas en corte, que se adhieren al substrato y que, en ocasiones, rodean cristales de calcita pertenecientes al substrato.

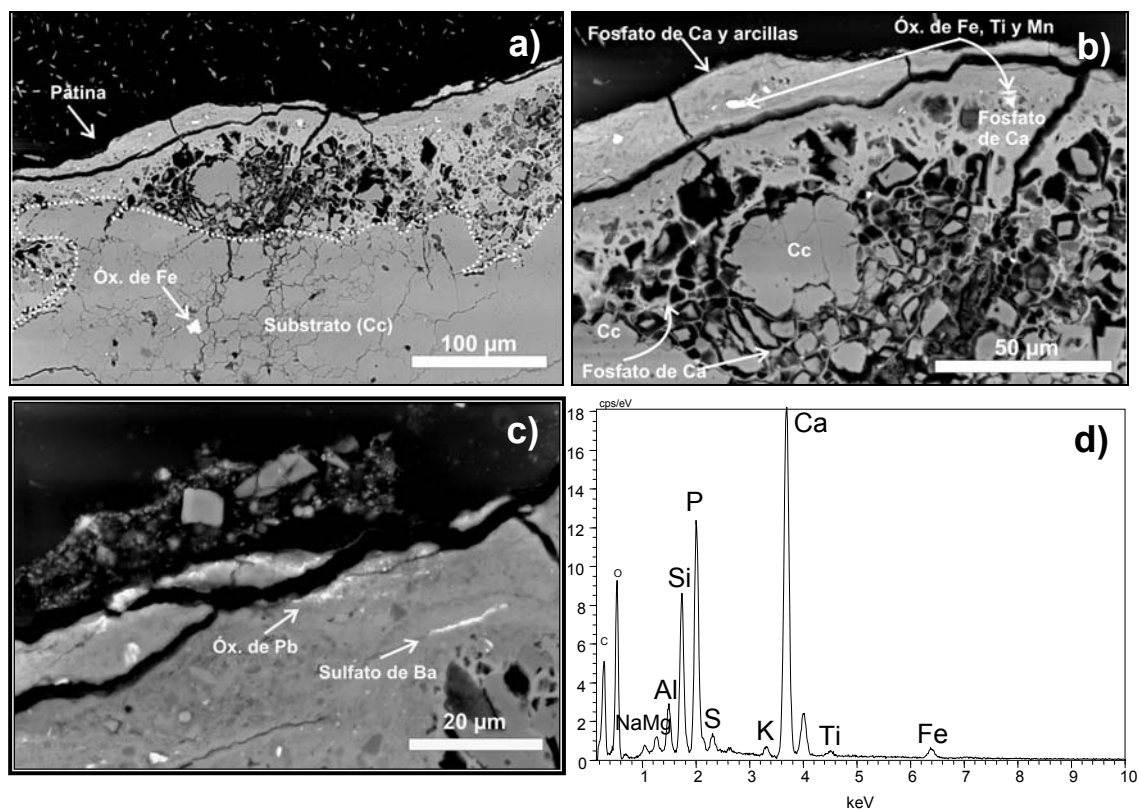


Fig. 223. Imágenes SEM-BSE en las que se observan las dos capas de la pátina y su contacto con el substrato; en a) la línea blanca discontinua marca el contacto con el substrato; b) es una imagen ampliada de a) donde se puede observar la capa externa constituida por fosfato de Ca y arcillas y la capa interna constituida por fosfato de Ca. La capa interna rodea cristales de calcita pertenecientes al substrato; en b) y c) es posible observar las inclusiones de óxidos de Fe, Ti y Mn y de sulfato de Ba y óxido de Pb; d) muestra un espectro EDS característico de la capa externa. Cc: calcita.

Los resultados obtenidos mediante la técnica EDXRF se reflejan en la tabla 82. Las dos primeras columnas de la tabla 82 muestran los resultados tanto de la pátina (P) como del sustrato (S) sin normalizar, mientras que las tres últimas columnas muestran los valores normalizados con respecto al Ca de la pátina (P), del sustrato (S) y de la diferencia entre los valores de la pátina y los del sustrato (P-S). Se aprecia que existe un incremento de todos los componentes de la pátina con respecto al sustrato a excepción del Ca que en la pátina disminuye. Existe un aumento considerable de P, también destaca el aumento de Fe, Ti y Mn y de elementos pesados como Zn, Pb y Ba, aunque estos en menor medida. En la figura 224 se observa la diferencia entre los espectros EDXRF del sustrato y de la pátina.

Las medidas de la técnica LIBS realizadas con el centro en 430 nm y en condiciones de baja resolución dieron como resultado la detección del Ca y Fe en todos los puntos de la pátina, en algunos pulsos se detectó Al y en otros además se detectó Pb y Sr, o Ba y Sr (Fig. 225) en la pátina, mientras que en el sustrato se detectó Ca y en algunas ocasiones Sr. Los análisis realizados con el centro en 250 nm y alta resolución detectaron la presencia de C, Si, Al, Fe, y P (Fig. 226) en la pátina, mientras que en el sustrato únicamente se detectó C y algo de Si. Algunos análisis de la pátina revelaron una alta intensidad relativa en los picos de P y Fe. No se pudieron realizar análisis mediante cromatografía iónica al no disponer de suficiente cantidad de muestra.

Tabla 82. Resultados (EDXRF) obtenidos de la integración de las líneas de emisión de los distintos elementos (2 primeras columnas) y valores (EDXRF) normalizados con respecto al Ca (3 últimas columnas). Muestras del monasterio de los Jerónimos, Lisboa.

|    | PO-LI-01-S     | PO-LI-01-P | PO-LI-01-P   | PO-LI-01-S | PO-LI-01-P-S |
|----|----------------|------------|--------------|------------|--------------|
|    | Sin normalizar |            | Normalizados |            |              |
| Si | 816            | 1499       | 4.55E-03     | 1.34E-03   | 3.20E-03     |
| P  | 861            | 3920       | 1.19E-02     | 1.42E-03   | 1.05E-02     |
| S  | 402            | 1424       | 4.32E-03     | 6.61E-04   | 3.66E-03     |
| Cl | 220            | 519        | 1.57E-03     | 3.62E-04   | 1.21E-03     |
| K  | 0              | 2558       | 7.76E-03     | 0.00E+00   | 7.76E-03     |
| Ca | 608076         | 329707     | 1.00E+00     | 1.00E+00   | 0.00E+00     |
| Ti | 720            | 4001       | 1.21E-02     | 1.18E-03   | 1.10E-02     |
| Mn | 369            | 2174       | 6.59E-03     | 6.07E-04   | 5.99E-03     |
| Fe | 10044          | 57900      | 1.76E-01     | 1.65E-02   | 1.59E-01     |
| Cu | 0              | 23         | 6.98E-05     | 0.00E+00   | 6.98E-05     |
| Zn | 463            | 2754       | 8.35E-03     | 7.61E-04   | 7.59E-03     |
| Sr | 221            | 553        | 1.68E-03     | 3.63E-04   | 1.31E-03     |
| Pb | 0              | 3811       | 1.16E-02     | 0.00E+00   | 1.16E-02     |
| Ba | 0              | 1822       | 5.52E-03     | 0.00E+00   | 5.52E-03     |

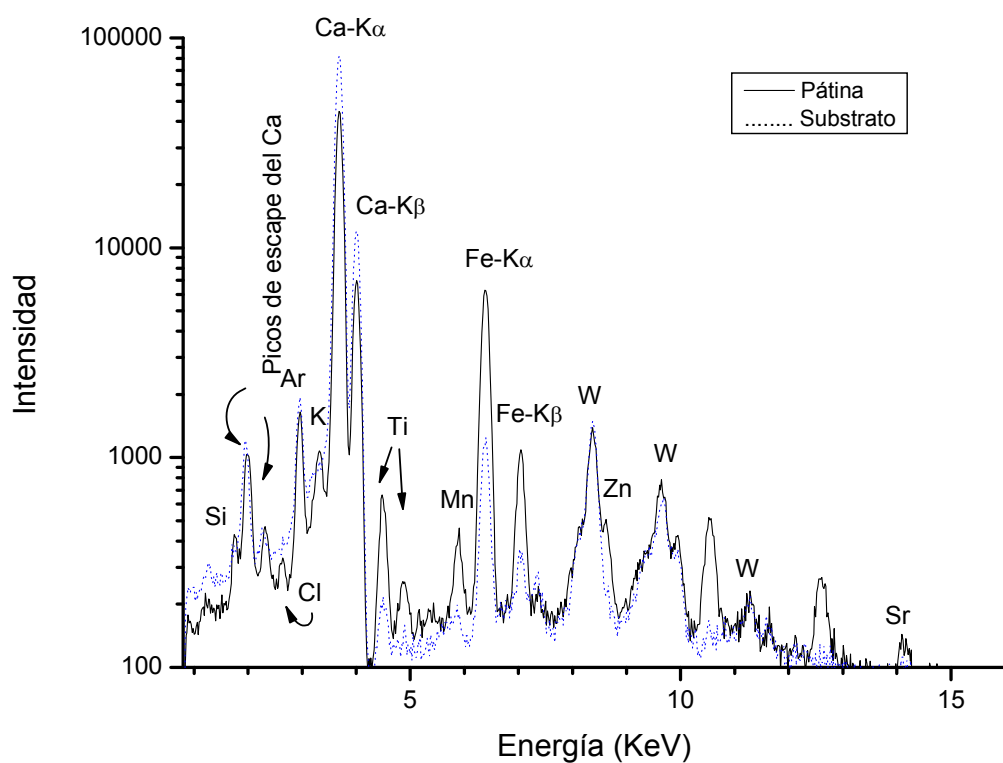


Fig. 224. Espectro EDXRF de la pátina y del sustrato de la fachada de la iglesia del monasterio de los Jerónimos, Lisboa.

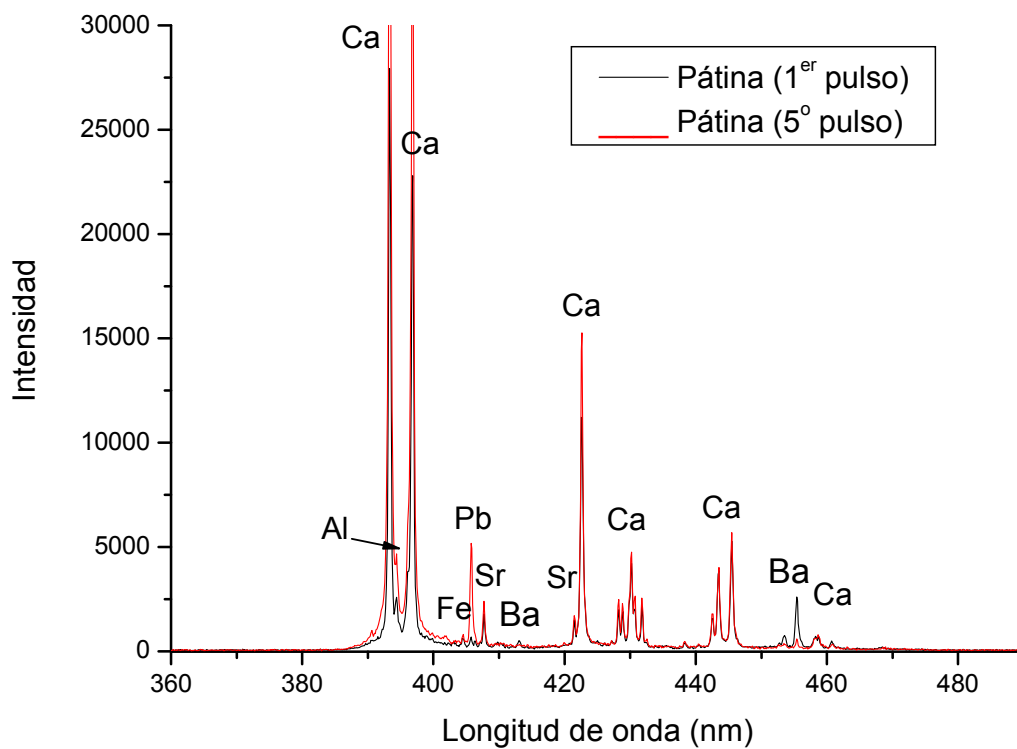


Fig. 225. Análisis LIBS de la pátina del monasterio los Jerónimos, Lisboa. Centro 430 nm.

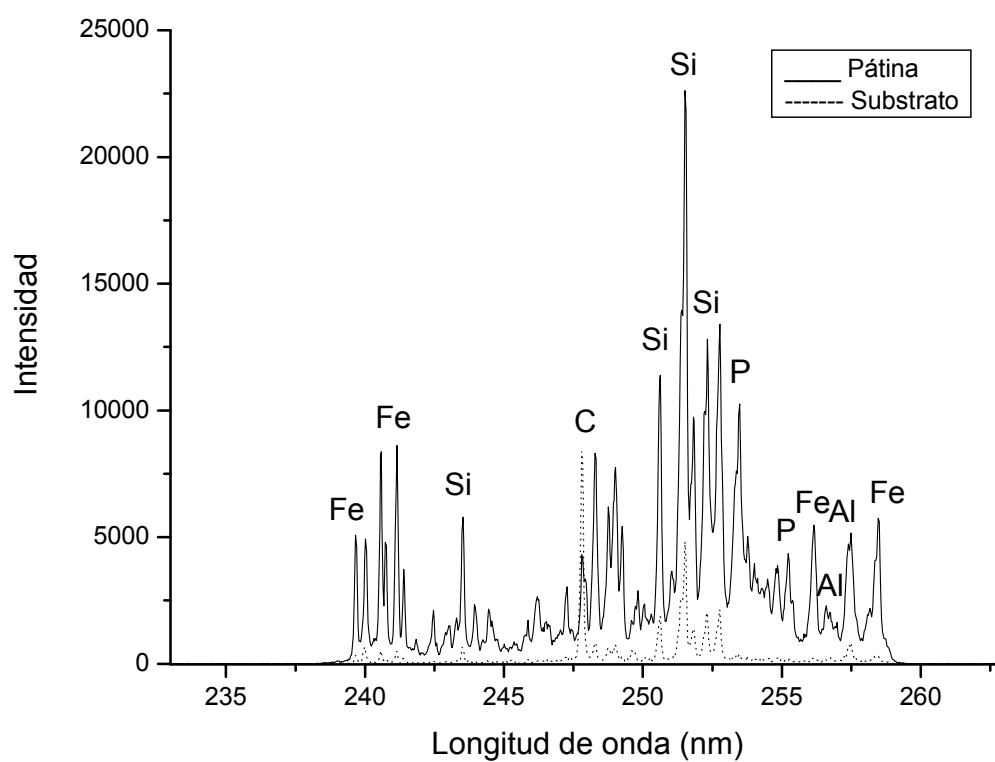


Fig. 225. Análisis LIBS de la pátina del monasterio de los Jerónimos, Lisboa. Centro 250 nm



## 5. PARTE II. DISEÑO DE PÁTINAS: EFECTIVIDAD Y DURABILIDAD

Como se explica en el capítulo 2, uno de los objetivos de esta investigación fue conseguir la reproducción de la técnica con la que se elaboraron las pátinas históricas con una triple finalidad: la recuperación de la técnica tradicional, su empleo en futuras restauraciones y su aplicación como elemento estético y/o protector en futuras construcciones que utilicen piedra. En el presente apartado se detallan la metodología llevada a cabo para su consecución así como los resultados obtenidos.

### 5.1 Metodología

#### 5.1.1 Recopilación bibliográfica y tecnológica de antiguas y modernas elaboraciones utilizadas en el recubrimiento de la piedra

Para exponer la relación de antiguas y modernas aplicaciones se realiza un recorrido histórico-bibliográfico partiendo de las referencias más antiguas encontradas hasta la actualidad.

**Sickels (1982)** menciona que en tiempos de los egipcios (150 a.C.) se usaban aditivos orgánicos en los recubrimientos, como colas animales. Vitruvio relata el uso de sangre, huevos, leche de higos, cera, aceite de linaza y sebo como aditivos usados en construcción (**Vitruvius, s. I a.C., 1960**). Plinio el Viejo habla del uso de sangre y leche y especialmente del uso de azafrán en la preparación de enyesados (**Pliny the Elder, s. I a.C., 1989**).

El pintor florentino del gótico tardío **Cennino Cennini (1437, 1933)** describe cómo dorar una figura de piedra siguiendo una secuencia de aplicaciones y cómo proporcionar hidrorrepelencia a las paredes de piedra con diferentes productos como aceite de linaza cocido, brea caliente, etc. También menciona el uso de huesos de pájaro calcinados como tratamiento de preparación para la piedra.

**Borghini (1584, 1967)** hace una relación de aplicaciones para el acabado del mármol como lavar la piedra con hollín cocido en orina o vinagre, u orina con canela y clavo o,



incluso, aceite de nueces con pigmentos colorantes. El escultor y restaurador **Boselli (c. 1657, 1978)** recurre a algunas recetas de acabado de la piedra, fundamentalmente mármol, para dar el color de antiguo (*dare il colore antico*), que consisten básicamente en la mezcla de queso y cal, o de hollín, en agua hirviendo.

Durante el siglo XX diversos autores han tratado de recuperar estas técnicas antiguas de recubrimiento de la piedra recopilando información de diversas fuentes. Así **Lewin (1966)** recopila una larga lista de recetas dedicadas al tratamiento de la piedra, una de ellas data del siglo XIX y consiste en una mezcla de lechada de cal, ácido acético y azúcar. **Sickels (1982)** recoge que el uso de leche y derivados (cuajada, queso) mejora las propiedades de la mezcla a la que se añaden de diferentes formas (aceleradores del fraguado, adhesivos, modificadores de la plasticidad, consolidantes, espesadores, agentes aglutinantes, etc.). **Ashurst y Ashurst (1989)** mencionan que en las islas británicas los aditivos de los morteros estaban limitados en la Antigüedad a la caseína (leche), huevos (clara), aceite de linaza, sangre fresca, queratina (de pezuñas y cuernos de animal), sebo, cerveza, malta y orina. Las ceras, grasas y aceites aportaban cierta hidrorrepelencia al mortero, los materiales ricos en azúcares reducían la cantidad de agua a añadir a la mezcla y retardaban el proceso de carbonatación, y la cerveza y la orina actuaban como aireadores. Solo el uso del sebo y el aceite de linaza perduraron hasta el siglo XIX. Los mismos autores, refiriéndose específicamente a lechadas de cal mencionan aparte de la cal, como constituyente básico, la adición de pigmentos para el color, y de sebo, aceite de linaza o caseína para proporcionar mayor durabilidad a la mezcla.

**Appolonia et al. (1989)** mencionan la aplicación de recubrimientos elaborados en fases sucesivas con cal o agua de cal; yeso ligado a la cal; y yeso y caseinato de calcio, o yeso y caseína más cal. **Lazzarini y Salvadori (1989)**, al estudiar monumentos de Roma, observan que las patinas debieron elaborarse con caseinato de calcio y pequeñas cantidades de ocre. **Gárate Rojas (1994)** señala que el inconveniente de los aditivos orgánicos es la incapacidad para controlar los resultados que crean con los distintos materiales de soporte en su aplicación al monumento. También expone que ciertos aditivos orgánicos (sangre, caseína, etc.) son buenos medios para la proliferación de flora bacteriana. **Gárate Rojas (1994)** define los teñidos como unas técnicas tradicionales empleadas en épocas y culturas muy diversas, que consistían en aplicar a

las superficies labradas unas finas películas o tintes que las dotaban de una tonalidad más viva y cálida que el color original, bien por dar uniformidad a las diferencias de color que la piedra ofrece en cantera según sus lechos o estratos, o por modas, tratando de imitar a otros tipos de piedras vecinas, difíciles de conseguir. Este autor expone que prevaleció la técnica de aplicar estas películas con tierras desleídas en agua de cal, formando un tenue revoquillo. Señala que posiblemente los sillares se humedecían previamente para favorecer la penetración del agua de cal. En la misma obra indica que la lechada de cal es una solución que contiene 1700 mg de cal en 1 litro de agua a 20°C ( $\text{pH}=\pm 12$ ) y que la mezcla consiste en una parte cal y de seis a ocho partes de agua pura (en volumen). Esta mezcla debe batirse y dejar reposar durante al menos 24 horas. Por otra parte en su libro “Las artes de los yesos” (**Gárate, 1999**) hace referencia a un tratamiento con caseína que se elabora mezclando cal apagada, caseína y agua según la proporción 2:8:90 partes. La caseína se incorpora al agua y se agita, se añade cal en polvo y se sigue agitando hasta obtener una solución homogénea. Explica que lo que se forma al aplicarlo con pincel es caseinato cálcico. En este libro también indica que en España es una constante la imprimación de grasas y ceras en monumentos que al reaccionar con la cal o el agua de cal, crean un jabón cálcico protector de la piedra.

**Barahona (1992)** habla sobre el uso, en España, de sangre de toro que era utilizada para incrementar la dureza del revestimiento y también menciona el uso de melaza, leche o clara de huevo para mejorar o simplemente controlar el proceso de fraguado. A **Cabrera J. M. (2006)** también se le deben distintas recopilaciones sobre el empleo de recubrimientos que el autor realiza a lo largo de su vida.

**Papageorgiou (1996)** hace una revisión histórica de los morteros y de sus aditivos, y en concreto habla sobre un mortero llamado “titanus” compuesto de yeso, pasta de cal, huevos y caseína usado en la antigua Grecia y al que él atribuye el origen de las pátinas.

**Rampazzi et al. (2004)** igualmente documentan el uso de aditivos orgánicos (huevo, leche, resinas naturales, aceites, goma arábiga y melazas) en antiguos tratamientos para piedra, mortero y estuco.

En los últimos años han existido distintos intentos de reproducir las pátinas o de averiguar de qué manera los aditivos orgánicos influyen en las propiedades de éstas.

**Franzini et al. (1984)** lograron obtener oxalatos de calcio mezclando óxido de calcio y clara de huevo en un portaobjetos de cristal. **Camaiti et al. (1996)** probaron algunos

tratamientos basados en antiguas recetas con ingredientes como agua, leche, cal caseína, aceite de linaza, albúmina, azúcar, etc., en diferentes proporciones, y las aplicaron a superficies de mármol. A continuación se detallan las mezclas que utilizaron:

- Receta 1:  
30 g de leche de cal; 1,5 g de cola fuerte; 1,5 g de aceite de linaza cocido.  
La leche de cal se prepara con 1 parte de cal y 2 partes de agua. La cola fuerte se prepara con 1 parte de cola fuerte de carpintero y 1 parte de agua. La mezcla se deja reposar 15 horas y después se calienta durante 1 hora en agitación a 85°C.
- Receta 2:  
Leche pura no pasteurizada y entera
- Receta 3:  
1 parte de leche, 8 partes de agua.  
Después de la aplicación con esta mezcla, se aplica la receta 1.
- Receta 4:  
50 g de caseína; 5 g de aceite de linaza cocido; 33,3g de leche de cal.  
La caseína se prepara con 800 ml de leche entera no pasteurizada y se calienta hasta la ebullición, eliminando la crema-nata que se forma en la superficie. A la mezcla se le añade el zumo de medio limón; a la caseína así obtenida se añade 50 ml de agua caliente nuevamente filtrada y después se le añade agua fría (50 ml) y se vuelve a filtrar. Aparte se prepara leche de cal según lo explicado en la receta 1 y se mezclan los dos componentes, agitándolos durante durante media hora.
- Receta 5:  
12 g de caseína, 36 g de cal, 3 g de cola fuerte, 50 ml de leche.  
La leche no pasteurizada y entera se mezcla con cal en polvo. Se le añade caseína, cola fuerte, y todo se agita manualmente.
- Receta 6:  
5 g de caseína; 1,5 g de cola fuerte; 5 g de aceite de linaza cocido; 33,3 g de leche de cal.  
La leche de cal se mezcla con la caseína, el aceite de linaza y la cola fuerte y se agita durante 5 minutos

Tras dos años de exposición a la intemperie observaron la formación de oxalatos de calcio en aquellas muestras en que habían usado aceite de linaza y caseína.

En la misma dirección, **Kouzeli et al. (1996)** probaron varias mezclas con ingredientes como la caseína, fosfato de calcio, agua de trigo, cal, almidón, cola y ácido oxálico, aplicadas al mármol pentélico. Solo los tratamientos en los cuáles se incluyó ácido oxálico dieron lugar a oxalatos de calcio pero en la forma de polvo blanquecino que se desprendía fácilmente de la superficie.

El “Opificio delle Pietre Dure”, en Florencia, utiliza a partir de los años 90 la transformación de oxalato de amonio en oxalato de calcio, expuesta en el método Ferroni-Dini de desulfatación y consolidación (**Ferroni y Dini, 1977**), para la protección de pinturas murales y de mármol (**Matteini et al. 1994, Matteini y Giovannoni 1996 y Matteini et al. 1996**). Se ha probado su resistencia a la lluvia ácida tras haberse aplicado en mármoles así como su durabilidad (**Doherty et al. 2007a, b**). **Cezar (1998)** por su parte investigó sobre la efectividad del tratamiento con amonio oxalato en calizas del Reino Unido. Por su parte, **Pérez-Alonso et al. (2003)** y **Martínez-Arkarazo et al. (2006)** viendo los problemas que sobrevenían por crear un exceso de oxalato cuando se empleaba la técnica del oxalato de amonio, desarrollan un nuevo método para la obtención de una microcapa de oxalato de calcio en la superficie de materiales calcáreos a través de la utilización de resinas de intercambio iónico. Por otra parte **Matteini et al. (2011)**, **Sassoni et al. (2011, 2012)** y **Naidu et al. (2012)** emplean soluciones de fosfato de amonio con efecto consolidante al transformarse éstas en hidroxiapatito u otras fases minerales de fosfato cálcico. Otros autores que utilizan el fosfato cálcico como consolidante son **Yang et al. (2011, 2012)** y **Liu y Zhang (2011)**.

Por último mencionar que **Cariati et al. (2000)** desarrollaron algunos ensayos en laboratorio, en mármoles de Candoglia y Carrara, que consistían en la oxidación de sustancias orgánicas seleccionadas de entre las que se mencionan en las antiguas recetas como aditivos para los tratamientos de conservación de la piedra: glucosa, goma arábica, melazas, albúmina y yema de huevo, leche de vaca (sin pasteurizar) y aceite de linaza. Esta oxidación se efectuaba mediante la irradiación de  $O_3$  y de  $H_2O_2$ . De este modo se obtuvieron oxalatos de calcio a través de una metodología que reproduce las reacciones naturales de oxidación que ocurren en la troposfera.

Pero el objetivo de esta investigación no era producir oxalato de calcio o fosfato de calcio para proteger la piedra que, como se ha visto, es algo que ya se ha logrado, sino el tratar de reproducir las pátinas en base a técnicas tradicionales lo cual implica no sólo la reproducción del oxalato de calcio o de los fosfatos de calcio que aparecen en muchas de estas pátinas sino la obtención de ambos y de los pigmentos utilizados para darles color.

Debido a que pocas de las referencias documentadas hasta el momento aportan proporciones con las que poder trabajar, a excepción de **Camaiti et al. (1996)** y **Gárate (1999)**, se realizó una búsqueda en Internet sobre mezclas antiguas, modos de aplicación, consejos de artesanos, etc., encontrándose incluso referencias de uso histórico de ciertas de estas técnicas como, por ejemplo, en la catedral de la Asunción (Rostov, Rusia) (<http://www.projects.uni-yar.ac.ru/yaros/www01584.htm> -último acceso: 25/06/13-), de la que se dice que se utilizó cal, a la que se le añadió aceite vegetal y leche, para impermeabilizar la fábrica de ladrillos a nivel del suelo. De la búsqueda exhaustiva que se hizo, se ha seleccionado en este texto lo más destacado. Se encontraron las recetas para fórmulas magistrales como la fórmula ‘Colleta Masello’ (<http://www.coatgu.com/bd/A07M040.htm> -último acceso: 30/04/04-):

Materiales: 3 Kg de cola natural de huesos en perlas, 0,75 Kg de melaza, 2 l de vinagre (ácido acético al 3%), 0,3 l de bilis de buey, 1 l de agua desionizada.

Mezcla: se mezcla la cola de huesos en el agua, y se deja hinchar durante 12-24 horas; se calienta en baño de vapor durante 1 hora y se añade la melaza, el vinagre y la bilis, se mezcla, y se vierte en cápsula de hierro esmaltado en la que se forma la gelatina, que se corta en trozos de 1,5 cm.

O la fórmula ‘Pappina’ (<http://www.coatgu.com/bd/A07M010.htm> -último acceso: 30-04-04-), una emulsión pastosa a base de ceras naturales blanqueadas de cera de abeja, que mezclada con diferentes disolventes permite una acción más suave como disolvente de pinturas: amoníaco (50% en peso), acetona (máximo 40%), agua desionizada (10%), etanol (máx. 30%), tolueno (máx. 40%).

Sin embargo, lo que se encontró con mayor frecuencia fueron las llamadas pinturas a base de leche o las lechadas de cal con adición de caseína. Existe por ejemplo el producto ‘Rosa de Jericó’ que es una lechada de cal con caseína o sebo y al que se le pueden añadir pigmentos de tierra posteriormente para conseguir el color ([http://www.rose-of-jericho.demon.co.uk/products/rj3\\_02.htm](http://www.rose-of-jericho.demon.co.uk/products/rj3_02.htm) -último acceso: 25/06/13-).

Elisabeth Hirst (2002), en un artículo de “The Building Conservation Directory” (<http://www.buildingconservation.com/articles/lwdistempers/lwdistempers.htm> -último acceso: 25/06/13-) habla de la pintura al temple y de la pintura a la cola, de los distintos tipos de cal que pueden ser utilizados, asegurando que la pasta de cal, que es la que se

utiliza en conservación, es la de mejor calidad ya que se suministra cubierta por una capa de agua en contenedores herméticos para minimizar el riesgo de carbonatación. Dice que los dos tipos principales de aditivos en la lechada de cal son el sebo (usado principalmente para exteriores) y la caseína (preferido en interiores). La caseína reacciona con la cal formando caseinato cálcico lo que mejora la capacidad aglutinante de la lechada de cal. Hirst proporciona algunos consejos sobre su aplicación como que la superficie de aplicación debe cepillarse o lavarse para eliminar partículas sueltas y rociarse o cepillarse con agua para reducir su succión. E indica que la pintura se suele aplicar finamente mediante pincel. Sobre los pigmentos asegura que deben ser resistentes a los álcalis habiéndose utilizado en el pasado pigmentos de tierras naturales como sienas y ocre.

John Nicholson, en “Making and using traditional paints and finishes” (<http://www.users.callnetuk.com/~gwynedd21/home/JN/PAINTS.HTM> -último acceso: 25/06/13-) apunta que una vez aplicada, la lechada de cal se secará en 2 horas, aunque lleva más tiempo que endurezca completamente. Una sola cubierta no es lo suficientemente opaca para obliterar una superficie, por lo que pueden aplicarse capas sucesivas transcurridas 24 horas. También indica que la lechada de cal puede teñirse con tintes naturales como el té o piel de cebolla.

En la página web (<http://www.limebase.co.uk/> -último acceso: 25/06/13-) de la compañía Limebase Products Limited, se dan consejos sobre como aplicar una cubierta de protección (‘sheltercoat’), agua de cal (‘limewater’) y lechada de cal (‘limewash’); en todas ellas recomiendan limpiar el polvo de la superficie y humedecer la piedra previamente.

La compañía RHW Eco-Time-Systems. The Swiss Cheese Watch ([http://www.rhw.ch/index.php?option=com\\_content&task=view&id=38](http://www.rhw.ch/index.php?option=com_content&task=view&id=38) -Último acceso: 25/06/2013-) realiza un breve recorrido histórico por el uso de la pintura a la caseína en el que indica que ésta se utilizó en el siglo XVI para fabricar cola y pintura, y que desde los siglos XVIII y XIX, se ha utilizado en la restauración y pintura de frescos. Y aporta un ejemplo para su elaboración: hervir 4000 l de leche a fuego lento durante 20 horas. Cuando se alcanza la temperatura de 38 °C, separar la caseína en copos del líquido. Añadir 160 l de leche desnatada a los copos de caseína, antes de que la caseína se vierta en forma de queso. 4000 l de leche producen 180 Kg de mantequilla y 200 Kg de caseína.

Dada la importancia que tiene la caseína en todas estas elaboraciones a continuación se expone un resumen de las características de la caseína y de los distintos productos que se pueden elaborar.

Este resumen está elaborado a partir del trabajo, “Glossary. Materials used in 19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> century Plaster Architecture” elaborado por las doctoras Joan Cassar y Roberta de Angelis (<http://www.palazzospinelli.org/plaster/essay/essay/CassarC2.html> - Último acceso: 25/06/2013):

**Caseína y productos derivados:** la caseína es una proteína natural que se encuentra en los cuajos de la leche agriada natural o artificialmente. En su composición se encuentra fósforo y los siguientes aminoácidos: ácido glutámico, prolina, ácido aspártico, leucina, lisina, valina, tirosina, isoleucina y fenilalanina con cantidades no medibles de hidroxiprolina. Los cuajos se recogen, se secan y se lavan hasta formar un polvo blanco amarillento. Una vez seca es insoluble en agua y alcohol pero es soluble en carbonatos y otras soluciones alcalinas. Para su uso la caseína se sumerge toda la noche en una solución con un álcali débil (carbonato de amonio, bórax, o cal) para formar una solución viscosa y clara. Las soluciones de caseína se usan como adhesivos y como aglutinantes de pinturas y pinturas arquitectónicas. La película de pintura es frágil pero dura. La **pintura de caseína** es mate y con base de agua. Es insoluble en agua e impermeable a la mayoría de los decapantes aunque se puede quitar con una solución alcalina o amónica fuerte. La producción comercial comenzó en el año 1900, preparándose antes de este periodo por el propio pintor. Actualmente se venden en polvo o listas para aplicar. Además se conoce desde tiempos antiguos su uso como un adhesivo hidrorrepelente. Al **adhesivo de caseína**, preparado de forma parecida a la de la pintura, se le añade ocasionalmente un plastificante como glicerol o sorbitol y un conservante como el fenol.

Además de las referencias anteriores se encontraron otras que proporcionan cantidades exactas o métodos más detallados de cómo elaborar pintura a la caseína o lechada de cal con caseína siguiendo distintas proporciones y aditivos. Se enumeran a continuación:

**1. LIMEWASH. Built Environment. General Guidance Leaflet. Technical leaflet No.TL06. Edition 1 July 2002. Built Environment Team. North Wiltshire District Council.**

Aunque es posible adquirir mezclas ya preparadas de lechada de cal, se pueden preparar, bien durante el proceso de apagado utilizando cal viva, o a partir de pasta de cal. El primer proceso debe utilizarse cuando se añada sebo a la mezcla. **Si se va a añadir aceite de linaza o caseína, debe utilizarse pasta de cal. No debe utilizarse cal hidratada (cal no hidráulica en polvo) ya que produce una lechada de peor calidad.**



### **A partir de cal viva:**

Se llena con agua caliente un cubo de metal galvanizado y se añade 1 pinta de cal viva y un trozo de sebo del tamaño de un huevo previamente desmenuzado.

Mezcla sugerida:

- $\frac{3}{4}$  libras de sebo desmenuzado (1 libra = 453,6 gramos)
- 10 libras de cal viva
- Pigmento, que se añade en este momento, habiéndolo premezclado con un poco de agua caliente.

Permanecer retirado de la mezcla y dejar que hierva furiosamente; cuando empiece a asentarse, usar una pala para retirar la cal que se haya bizcochado en el fondo. Si la mezcla es demasiado espesa para remover, añadir un poco de agua. Cuando se haya completado el apagado y haya cesado el burbujeo, cubrir el cubo de manera segura y dejar enfriar. Si el sebo se calienta de antemano en un líquido claro, entonces puede añadirse a la mezcla después de que se haya completado la reacción inicial de apagado.

La mezcla se deja reposar preferiblemente durante 2 ó 3 semanas, tiempo durante el cual se separará en una pasta de cal en el fondo y agua de cal en la superficie. El agua de cal puede utilizarse para hacer más fluida la lechada de cal. Diluir la mezcla hasta la consistencia de crema fluida y tamizar en un cubo limpio. Ahora diluir hasta la consistencia de la leche y tamizar al primer cubo. La mezcla ya está lista para utilizarse.

**A partir de pasta de cal:** poner aproximadamente 3 paletadas de pasta de cal en un cubo y trabajarlo para obtener una pasta suave. Añadir más agua hasta que la mezcla tenga una consistencia de crema fluida. Añadir aceite de linaza o caseína a la mezcla en este momento. Puede haber cierta dificultad en hacer que el aceite de linaza haga emulsión cuando se le añada a la pasta de cal fría. Añadiendo una pequeña cantidad de carbonato sódico mejorará el proceso de emulsión.

Tamizar la mezcla en un segundo cubo, trabajando sobre cualquier trozo de cal que no se haya dispersado. Se lava el primer cubo. El pigmento se premezcla con un poco de agua caliente, y se mezcla y bate en la mezcla. El color deber ser mucho más oscuro que el que se busca. Puede hacerse pruebas en un papel y dejarlo secar al sol. Una vez que el color se ha añadido, diluir la mezcla hasta que tenga consistencia de leche. Finalmente tamizar la mezcla en el primer cubo, y lista para usar.

2. <http://www.gsa.gov/portal/content/111934> (Último acceso: 25/06/2013) U.S. General Services Administration. Historic Preservation-Technical Procedures 0446002R. Surface Repair of Limestone by Consolidation and Use of Lime Mortar.

### **Preparación de agua de cal:**

1. Mezclar 0,14 g de hidróxido cálcico en 100 ml de agua a 60 °F y dejar hasta que el agua esté clara.
2. Cubrir el contenedor con un “flotador” de poliestireno laminado perforado por un tubo sifónico con un filtro. Es importante proteger el agua de cal del aire para que no se carbonate y se vuelva inefectiva.

3. Extraer el agua de cal que se necesite y bombearla manualmente a pulverizadores, asegurándose que el agua está clara y no turbia.

#### **Cubierta de protección o de sacrificio:**

1. Mezclar 1 parte de cal con 2-3 partes de árido; agregar agua y mezclarlo hasta conseguir una consistencia de una crema fluida; continuar mezclándolo durante otros 20-30 minutos.
2. Añadir caseína y formalina a la mezcla.
3. Humedecer concienzudamente la piedra con agua, utilizando botellas de pulverización manual, hasta que no pueda absorber más agua.
4. Aplicar la cubierta a la superficie de la piedra utilizando un pincel/brocha de cerda corta.
5. Mediante otro pincel/brocha/cepillo de cerda corta, trabajar la cubierta para asemejar su textura a la de la piedra.
6. Cubrir el área tratada con hojas de polietileno y pulverizar la superficie con agua intermitentemente durante las primeras horas para evitar un secado rápido de la cubierta, lo que podría producir un aspecto pulverulento.
7. Durante las etapas de secado, pueden espolvorearse en la superficie aditivos de polvo de piedra finamente triturada para que adquiera variedades sutiles de color.

3. <http://www.sinopia.com/casein-and-milk-paint-recipe.aspx> (Último acceso: 25/06/2013)

#### **Caseína con cal:**

Materiales: caseína en polvo (40 g), agua fría (125 cm<sup>3</sup>), pasta de cal apagada (33 g).

7. Dejar a remojo la caseína en polvo durante una noche en contenedor cubierto.
7. Eliminar el exceso de agua de la caseína escurriendo la caseína embebida en agua a través de un paño /tejido.
7. Mezclar concienzudamente la caseína y la cal apagada en un mortero.
7. Para evitar fragmentos, triturar la caseína embebida antes de ser añadida a la cal (opcional).
7. La hidrolización se completa en 1 minuto.
6. A continuación, diluir la mezcla con agua hasta que tenga la consistencia para poder ser aplicada con brocha/pincel. El volumen de agua no debería de exceder el volumen de la mezcla cal-caseína. Este aglomerante está preparado para utilizarse con pigmentos

4. <http://www.networkearth.org/naturalbuilding/paints.html> (Último acceso: 25/06/2013).

Natural Paints with Reto Messmer por Carole Crews. Natural Building Colloquium Southwest.

#### **Instrucciones para hacer pintura a la caseína:**

Mezclar 1l de leche no grasa ó 2% de leche con dos cucharaditas de cuajo bajo en grasa, batirlo y colocarlo en un lugar cálido durante un día o dos para que espese. Calentarlo o añadirle limón o vinagre para que se corte. Separar la cuajada con una tela de queso a través de un colador. Disolver una cucharada de carbonato de amonio o 20 'MuleTeam Borax' en ¾ de taza de agua caliente. Añadir esta mezcla. El resultado es el aglutinante. Una vez preparada hay que refrigerarla. Los pigmentos se le añaden con un ratio de 25% aglutinante, 75% pigmentos. Para la pintura final se realiza una pasta para la carga y los pigmentos y luego se le añade el aglutinante.

Se habla también, aquí, de la adición de aceite de linaza a la caseína remarcando que cuando está cocido seca más rápidamente que si no lo está. Se emplea porque hace la pintura más impermeable. Hay que dejarlo al sol y al aire para que espese y se debe mezclar con agua para que no forme una capa de aceite sobre lo demás. Aunque es el más usado se resalta que se puede usar también aceite de girasol y aceite de semillas de amapolas que impide que la pintura amarillee. Se recomienda añadir un porcentaje de aceite de linaza a la caseína del 25% de forma lenta y removiendo continuamente. En el caso de que se use aceite, primero se debe añadir éste y después los pigmentos, y no se ha de usar carga. El aceite de linaza hace que sucesivas capas no alteren las anteriores por lo que se pueden aplicar distintos colores.

#### **Instrucciones para hacer lechada de cal ('limewash'):**

La lechada de cal consiste solo de cal y agua prefiriéndose la envejecida de 5 a 20 años. Con caseína, las lechadas de cal se hacen más fuertes y humedecen mejor. Para hacerlas se usa el agua resultante del proceso de apagado de la cal, se le añade un 20% de caseína sin bórax al agua de cal o un 5% de aceite de linaza. Las pinturas de cal con aceite de linaza son muy resistentes al agua y se debe aplicar una mano de pintura con aceite de linaza y tres capas sin él para después aplicar otra mano con él, etc.

#### **Instrucciones para hacer pintura de cal ('limepaint'):**

Para hacer pintura de cal con caseína usar un 20% de caseína. La caseína se puede sustituir por un 5% de aceite de linaza.

5. <http://www.mikewye.co.uk/caseinpainttech.htm>. (Último acceso: 26/06/2013). Myke Wye & Associates. Suppliers of Natural Building and Decorating Products.

#### **Elaboración de pintura a la caseína:**

Apuntan que la caseína es solo para uso interno siendo transparente cuando está húmeda y tomando un color de tiza y mate al secarse. Para aplicarla, las superficies deben de ser absorbentes, estar secas, limpias y libres de polvo y grasa.

Para prepararla poner 4 Kg de caseína en un contenedor; añadir 0,7l de agua caliente por cada kilogramo de caseína hasta obtener una pasta espesa, “**siempre añadir agua al polvo, nunca polvo al agua**”, batir muy bien a poder ser con un batidor eléctrico; dejar reposar 30 minutos; añadir lentamente más agua. (0'3 l de agua por cada kilogramo de caseína); agitar lentamente mientras se añade; dejar de 15 a 30 minutos y si todavía está espeso añadir agua otra vez.

Para superficies muy porosas aplicar primero capas con más agua y por último la capa más espesa porque si se aplica demasiado espeso desde el principio podría amarillear. Dejar que se seque entre cada mano.

Para añadir pigmentos, cubrir el polvo de pigmento con agua y dejarlo durante la noche. Añadir a la pintura a la caseína al día siguiente. Si las cantidades de pigmento son grandes, añadir el pigmento al polvo de caseína y mezclar bien.

**No usar nunca más de un 30 % de pigmento.** Se recomienda 56 g pigmento en 1Kg de caseína y 225 g en 4 Kg. Tiempo de secado entre manos de 6 a 8 horas.

6. <http://www.gsa.gov/portal/content/112558> (Último acceso: 26/06/2013) U.S. General Services Administration. Historic Preservation-Technical Procedures. 0990005S. Properties and Uses of Whitewash Paint

**Lechada de cal para mampostería, ladrillo o piedra:**

Mezclar 25 libras de cal hidratada con 25 libras de cemento Portland; añadir 8 galones de agua y mezclar; añadir un pegote de pegamento de caseína. Si se desea, añadir 1-2 libras cloruro cálcico seco mezclado en una pequeña cantidad de agua para reducir la carbonatación.

**Lechada de cal para escayola:**

Poner 50 libras de cal hidratada en 6 galones de agua o 25 libras de cal viva en 10 galones de agua hirviendo obteniéndose unos 8 galones de pasta. Poner 5 libras de caseína en 2 galones de agua durante dos horas. Disolver 3 libras de fosfato trisódico en un galón de agua, añadir a la solución de la cal y permitir que la mezcla se disuelva. Dejar enfriar las dos mezclas. Añadir la mezcla de caseína a la de cal y justo antes de usar disolver 3 pintas de formaldehído en galones de agua y mezclar lentamente con lo anterior.

Otro método para realizarlo es:

Poner 50 libras de cal hidratada en 6 galones de agua o 25 libras de cal viva en 10 galones de agua hirviendo obteniéndose unos 8 galones de pasta. Disolver 6 libras de sal en 3 galones de agua hirviendo y dejar enfriar. Añadir esta solución a la pasta de cal. Remover en 3 libras de cemento Portland blanco.

Aparte de dar estos métodos de elaboración recomiendan limpiar las superficies a aplicar con vinagre y añadir dos cucharadas de sal a cada cubo de cal cuando ésta ha espesado. Además habla de que para mejorar la durabilidad se le añadía sal, azúcar, harina (arroz, trigo, centeno, trigo negro), almidón, pegamento, leche desnatada, carbonato de calcio, aceite vegetal, caseína, formaldehído, bórax o sulfato de cinc. El ácido carbólico se añadía con efectos sanitarios y el índigo y azules se añadían para contrarrestar la tendencia de algunos aglutinantes a amarillear. También refiere que históricamente fueron teñidas con pigmentos de tierra, ladrillos o polvo de piedra.

7. <http://www.realmilkpaint.com/recipe.html> (Último acceso: 26/06/2013). Dwayne Siever. The Real Milk Paint Company.

**Fórmula 1870. Pintura de leche:**

Materiales: 1 cuarto de leche desnatada, 1 onza de cal hidratada, 1 a ½ libra de carbonato cálcico y pigmento

Batir un poco de leche con la cal para hacer una crema; añadir la leche restante; añadir el carbonato cálcico para obtener consistencia y añadir el pigmento hasta obtener el color deseado.

**‘Cottage Cheese’ o pintura de requesón seco:**

Materiales: 1 parte de cal apagada, 5 partes de Cottage Cheese (queso sin suero), pigmento y polvo de leche desnatada (si se necesita).

Mezclar la cal con agua para formar una pasta; añadir el queso y mezclar bien. Dejar que se asiente durante varias horas, añadir los pigmentos; si es muy espeso añadir agua y si es muy líquido añadir leche desnatada en polvo. Para una pintura más fina colarlo por una tela de nylon.

8. [http://fortress.cbu.ca/search/HG05\\_8.htm](http://fortress.cbu.ca/search/HG05_8.htm) (Último acceso: 26-06-2013). Eighteenth century paint materials and the painters craft as practiced in Louisbourg. Training Manual de A. Storm (1982).

**Pintura de leche:**

Materiales: 2 cuartos de leche desnatada, 6 onzas de cal apagada, 4 onzas de aceite de linaza y 5 onzas de carbonato de calcio.

Mezclar la cal y suficiente leche para realizar una mezcla suave, añadir el aceite poco a poco, después la leche restante y finalmente el carbonato de calcio. El carbonato de calcio se debe esparcir por toda la superficie y cuando se hunda debe ser removido con un palo.

**Pintura a la caseína:**

Materiales: 5 onzas de queso o cuajada, ¼ onza de cal apagada, 10 onzas de carbonato cálcico, un poco de carbón vegetal, 3 onzas de agua.

En el momento de comenzar la operación una cierta cantidad de cal debe ser apagada en la mínima cantidad de agua posible ya que es la forma más rápida y segura de reducirla a polvo fino. De este polvo fino se deben tomar 7 g y añadirlos al queso, una vez que éste ha sido golpeado y amasado, hasta conseguir la consistencia de la cola. Por otro lado, añadir el carbonato de calcio al agua y al carbón. Colar. Añadir la mezcla de cal y queso. La caseína fue disuelta por la acción alcalina proporcionada por la cal.

Si se añade aceite de linaza se puede usar para un acabado exterior.

Los únicos colores que no funcionan bien con este producto son los colores que son destruidos por un álcali (Por ejemplo: azul de Prusia)

**Receta antigua de lechada de cal:**

Materiales: 2 puñados de cal viva, 5 libras de harina de arroz y una libra de cola común, 5 galones de agua más la necesaria para apagar la cal.

Apagar la cal con agua caliente, cubrir y dejar toda la noche. Hacer una pasta mezclando la harina de arroz con agua fría. Poner la cola en un recipiente con dos veces su volumen de agua fría y dejarlo hasta que se disuelva o se sature totalmente; después cocer sin hervir. Poner todo junto y agitar hasta que se mezcle.

Para exteriores añadir un cuarto de sal de roca, disolverla y aplicarlo caliente.

Otro de los recubrimientos más utilizados antes de la industrialización fueron los llamados en inglés ‘soft distempers’ (traducción literal temples suaves) que no tienen gran durabilidad y se deterioran con la humedad. Según **Ohrstrom (1997)** este tipo de temples son pinturas hechas de la combinación de cal apagada y pigmentos ligados por cola de piel animal (producto de la cocción de la piel). Mientras que la cola está caliente es líquida pero cuando se enfría se gelifica y endurece, por este motivo hay que calentarla para mezclarla con el pigmento. Indica que para conseguir el blanco no hay que añadir ningún color pero si un poco de negro o azul para evitar su tendencia a amarillear.

En “Historical Notes on the Origin of Paints and Italian Plasters” por Doyle Self (<http://www.venetianplastering.com/Paints&Plasters.html>. Último acceso -27/06/2013-), se dice que los temples (‘distemper’) son pinturas obtenidas de la mezcla de agua y cola y que el nombre viene del latín “stemperare” es decir obtener una pasta mezclando polvo con líquido. Antiguamente se usaba el término para referirse a mezclas con pinturas y aceites. Después se referió sólo a la mezcla de pigmentos con colas animales, colas vegetales, huevo, leche, etc. A través de los años su composición ha variado repetidas veces de manera que suelen confundirse con frescos y pinturas al óleo.

En [http://fortress.cbu.ca/search/HG05\\_8.htm](http://fortress.cbu.ca/search/HG05_8.htm) (Último acceso: 26-06-2013). Eighteenth century paint materials and the painters craft as practiced in Louisbourg. Training Manual de A. Storm (1982) se explica cómo elaborar la cola y el temple blanco:

#### **Elaboración de cola:**

La base del temple es la cola que está hecha de desechos de pergamino y piel de oveja. Los desechos se cuecen en agua (una libra de desechos por 10 de agua) unas tres horas hasta que se forma una pasta líquida y se reduce el agua en dos tercios, se deja enfriar y se cuela cuando todavía está templado. Dura unos 7 días en invierno y no más de 4 en verano. Mantener en lugar frío.

#### **Temple blanco:**

La base del temple es la cola descrita anteriormente. Hacer una pasta con carbonato cálcico sumergido en agua, añadir un poco de carbón mezclado con agua (para evitar que la pintura se vuelva roja al contacto con el aire), mezclar y añadir la base de cola. Añadir agua caliente (las capas de pintura deben ser aplicadas templadas) y mezclar. Si se desea color se añade algún pigmento.

Para acabar con esta recopilación se concluye con la información recogida en la dirección web: <http://www.ibiblio.org/ecolandtech/rural-skills/homemade/homemade-paint> (Último acceso: 27-06-2013), en la que se encuentra una selección de 20 recetas para pinturas tradicionales de Dinamarca proporcionadas por “The RAADVAD Centre” (National Danish Research and Information Centre for Restoration and Crafts) y recopiladas por Søren Vadstrup:

#### LISTADO DE RECETAS DE PINTURAS TRADICIONALES Y NATURALES

##### A: Pinturas al óleo/aceite:

1. De aceite de linaza cocido
2. De aceite de linaza crudo
3. De brea de madera
4. De grasa de pescado

##### B: Pinturas a la cola:

1. De cola animal
2. De cola de celulosa
3. Color moho
4. De cerveza
5. De polvo /harina /pasta de patata (‘Sichell-glue’)
6. De pasta-harina
7. De gachas (‘Swedish mud-colour’)
8. De caseína

##### C: Pinturas al temple:

1. De cola animal o vegetal
2. De pasta de harina
3. De gachas
4. De caseína
5. De jabón
6. De huevo y aceite
7. De cera-caseína
8. De sangre de buey

De este listado se exponen a continuación las que resultan más útiles en la investigación desarrollada:

##### **A: Pinturas al óleo**

Para aplicar tanto en superficies lisas como rugosas, indican que se utilizan para madera por lo que no se ha considerado describirlas en profundidad en esta tesis, únicamente reseñar que las de aceite de linaza son aplicables en el exterior pudiendo ser de aceite de linaza crudo o hervido (barniz de linaza)

##### a1, a2. Pinturas a base de aceite de linaza:

Se añade a aproximadamente 0,5 kg de pigmento a un litro de aceite de linaza crudo o hervido (barniz de linaza). Primero se mezcla una pasta densa y después se va añadiendo barniz de linaza hasta que la pintura resulte adecuada para cubrir y aplicar. Si es necesario, se puede añadir un máximo de 5% de secante, aunque algunas veces el barniz ya lo lleva incorporado. El secado es de aproximadamente 48 horas dependiendo del pigmento. El



resultado es una pintura moderadamente mate que se vuelve algo amarilla en la oscuridad, aunque se aclara con la luz del día. Su durabilidad es de 10-15 años.

### **B: Pinturas a la cola**

La mayoría de las pinturas a la cola sólo puede utilizarse en interior por lo que se pasa a describir de todas ellas la más utilizada en exteriores.

#### **b8. Pintura a la caseína**

Para hacerla se agitan 100 g de caseína seca en 200 ml de agua; posteriormente se añaden 800 ml de agua caliente (no hirviendo). Mientras se está agitando se añade 20-25 g de bicarbonato de amonio en polvo por cada litro de disolución de caseína. Durante este proceso la mezcla produce intensa efervescencia, siendo muy importante que se realice desde un principio en un gran contenedor. Cuando cesa la efervescencia, se pueden añadir 5 ml de "Ata-mon" (antimoho) por litro.

En vez de caseína seca, se puede utilizar 200 g de requesón mezclado con 1 litro de agua caliente. Hay que recordar añadir de 20 a 25 g de bicarbonato de amonio en polvo por cada litro de disolución de caseína (y el antimoho).

A continuación se añade el pigmento a la cola (sobre 0,5 Kg. de pigmento por cada litro de cola, dependiendo del pigmento), pero antes hay que preparar la pasta del pigmento y asegurarse que está bien mezclado y que tiene una consistencia densa.

Después se añade cola hasta que la pintura tenga elevado poder cubriente, y se comprueba que la pintura no se desparrame al aplicarla con brocha/pincel en otro material antes del definitivo. El secado es de media hora. La pintura resultante es mate y se puede usar en exteriores aunque no es lavable. Es muy adecuada para recubrimientos o cubiertas recién aplicadas debido a su secado rápido. Su durabilidad es de 5-10 años.

### **C: Pinturas al temple**

Cuando se preparan pinturas al temple se mezcla el aceite de las pinturas al óleo con el agua de las pinturas a la cola, con lo que se consigue que el aceite emulsione de una fase oleosa a una fase acuosa.

Todas las pinturas al temple son resistentes al agua y a la meteorización y pueden utilizarse en exteriores.

#### **c4. Temple de caseína**

Mezclar 1 parte de aceite de linaza con 2 partes de requesón y agitar, añadiendo 20-25 g de bicarbonato de amonio en polvo por cada litro de pintura. Con esta cola y alguno de los pigmentos se prepara una pasta, y se va añadiendo gradualmente más cola para obtener una buena pintura que tenga un buen poder cubriente. Se pueden añadir 100 g de sulfato ferroso por litro para evitar crecimiento de algas si se utilizan colores oscuros y sulfato de cinc (vitriolo blanco) o "Atamon" (antimoho) si se utilizan colores claros.

Se puede preparar tempera de caseína mezclando aceite de linaza con pintura a la caseína como se describe en la receta b8. 1 parte de aceite de linaza por 2 partes de pintura a la caseína/disolución de caseína.

El tiempo de secado es de una hora, es resistente a la intemperie por lo que se puede usar en exterior y su durabilidad es de 10-15 años.

#### **c6. Temple de huevo y aceite**

Ingredientes: 1 parte de huevo (yema y clara), 1 parte de aceite de linaza hervido y 1 parte de agua.

Se baten muy bien los huevos con la misma cantidad de aceite de linaza, después se añade agua muy poco a poco mientras se agita para que se dispersen el agua y el

aceite de linaza (el huevo hace emulsionar la mezcla). Los pigmentos se mezclan bien con un poco de aglomerante para obtener una pasta densa, y después se añade el resto del aglomerante. El tiempo de secado es de una hora aunque varía según el pigmento utilizado. Es una pintura resistente a la intemperie por lo que se usa en exteriores y su durabilidad es de unos 20 a 25 años.

Teniendo en cuenta estos datos se diseñaron distintas mezclas de recubrimiento sobre las que se realizaron una serie de pruebas para comprobar su efectividad, durabilidad y determinar si llegaban a constituir una pátina.

### 5.1.2 Diseño experimental.

Después de haber realizado la búsqueda antes expuesta y teniendo en cuenta los resultados de la investigación en pátinas históricas, se decidió realizar mezclas en las que el contenido en fósforo estuviera presente, por ello se decidió utilizar leche de diversas fuentes, caseína o derivados de la misma y cola de huesos de animal. Se seleccionaron las leches de cabra y oveja por la tradición ganadera de los lugares estudiados donde se había encontrado pátinas. También se decidió probar algunos de los productos químicos accesibles actualmente pero que históricamente no lo fueron, con el fin de observar los resultados que estos proporcionan, aunque en este caso el estudio iba más dirigido a la formación de oxalatos de calcio. Otros productos que se decidieron usar -por aparecer frecuentemente en recetas históricas- fueron: sangre, aceite de linaza o huevos. La base de las mezclas fue una cal aérea grasa, apagada por inmersión y añeja de 21 años, en forma de pasta, al ser la de mejor calidad para las restauraciones y, en algunas, yeso hemihidrato.

En el caso de las mezclas en las que se incorporó un pigmento se utilizó el amarillo ocre, empleándose en todas el mismo pigmento para permitir comparaciones entre ellas, a excepción de la mezcla que se realizó en base a los documentos de **Cennino Cennini (1437, 1933)** (mezcla 31) en las que se utilizó polvo de ladrillos.

Algunas mezclas se realizaron partiendo de una mezcla base a la que posteriormente se fueron añadiendo otros elementos, por ejemplo la mezcla 1 está realizada con pasta de cal y leche de cabra; para hacer la mezcla 2, a la base constituida por la mezcla 1 se le añadió aceite de linaza, y, para hacer la mezcla 3, se añadió pigmento a la mezcla 2.

De este modo se podía contrastar si la existencia o ausencia de un determinado elemento influía en el resultado final que esta mezcla proporciona. Como se ha visto las proporciones varían de una fuente a otra. A continuación se enumera la lista de las mezclas de recubrimiento diseñadas para esta investigación. Estas proporciones están concebidas para cubrir un área de alrededor de 10 cm<sup>2</sup>. Todas las mezclas se aplicaron con brocha.

### **Base de las mezclas 1, 2 y 3**

Pasta de cal (24g) + leche de cabra sin pasteurizar (20ml)

#### **Mezcla 1:**

Pasta de cal (24g) + leche de cabra (20ml)

#### **Mezcla 2:**

Pasta de cal (24g) + leche de cabra (20ml) + aceite de linaza (3g)

#### **Mezcla 3:**

Pasta de cal (24g) + leche de cabra (20ml) + aceite de linaza (3g) + ocre (0,7g)

### **Base de las mezclas 4, 5 y 6**

Pasta de cal (24g) + leche de oveja sin pasteurizar (20ml)

#### **Mezcla 4:**

Pasta de cal (24g) + leche de oveja (20ml)

#### **Mezcla 5:**

Pasta de cal (24g) + leche de oveja (20ml) + aceite de linaza (3g)

#### **Mezcla 6:**

Pasta de cal (24g) + leche de oveja (20ml) + aceite de linaza (3g) + ocre (0,7g)

### **Base de las mezclas 7, 8 y 9**

Pasta de cal (24g) + leche maternizada en polvo\* (20ml)

#### **Mezcla 7:**

Pasta de cal (24g) + leche maternizada en polvo (20ml)

**Mezcla 8:**

Pasta de cal (24g) + leche maternizada en polvo (20ml) + aceite de linaza (3g)

**Mezcla 9:**

Pasta de cal (24g) + leche maternizada en polvo (20ml) + aceite de linaza (3g) + ocre (0,7g)

\*Para preparar la leche maternizada se siguieron las indicaciones de la marca comercial utilizada. Se eligió una de las marcas comerciales de leche maternizada con más alto contenido de fósforo.

**Base de las mezclas 10, 11 y 12**

Pasta de cal (24g) + leche en polvo\* (20ml)

**Mezcla 10:**

Pasta de cal (24g) + leche en polvo (20ml)

**Mezcla 11:**

Pasta de cal (24g) + leche en polvo (20ml) + aceite de linaza (3g)

**Mezcla 12:**

Pasta de cal (24g) + leche en polvo (20ml) + aceite de linaza (3g) + ocre (0,7g)

\*Para preparar la leche en polvo se mezclaron 4,4g en 50ml de agua.

**Base de las mezclas 13, 14 y 15**

Pasta de cal (30g) + agua destilada (20ml) + caseína láctica (150 ml)

**Mezcla 13:**

Pasta de cal (30g) + agua destilada (20ml) + caseína láctica (150 ml)

**Mezcla 14:**

Pasta de cal (30g) + agua destilada (20ml) + caseína láctica (150 ml) + aceite de linaza (15g)

**Mezcla 15:**

Pasta de cal (30g) + agua destilada (20ml) + caseína láctica (150 ml) + aceite de linaza (15g) + ocre (8g)

### **Base de las mezclas 16, 17 y 18**

Calcio caseinato (10g) + agua destilada (100 ml)

#### **Mezcla 16:**

Calcio caseinato (10g) + agua destilada (100 ml)

#### **Mezcla 17:**

Calcio caseinato (10g) + agua destilada (100 ml) + aceite de linaza (5g)

(Observaciones: el aceite de linaza rezumó tras su aplicación)

#### **Mezcla 18:**

Calcio caseinato (10g) + agua destilada (100 ml) + aceite de linaza (5g) + ocre (1g)

### **Base de las mezclas 19 y 20**

Ácido Oxálico 2-hidrato\* (10g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 19:**

Ácido Oxálico 2-hidrato (10g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 20:**

Ácido Oxálico 2-hidrato (10g) + agua destilada (10ml) + ocre (0,5g)

\*Ácido oxálico 2-hidrato:  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

### **Base de las mezclas 21 y 22**

Ácido Oxálico 2-hidrato\* (10g) + pasta de cal (8g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 21:**

Ácido Oxálico 2-hidrato (10g) + pasta de cal (8g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 22:**

Ácido Oxálico 2-hidrato (10g) + pasta de cal (8g) + agua destilada (10ml) + ocre (0,5g)

\*Ácido oxálico 2-hidrato:  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

### **Base de las mezclas 23 y 24**

di-Amonio Oxalato 1 hidrato\* (10g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 23:**

di-Amonio Oxalato 1 hidrato (10g) + agua destilada (10ml)

(Observaciones: Hizo que se borrara la tinta con la que había sido marcado el número de mezcla en la probeta).

#### **Mezcla 24:**

di-Amonio Oxalato 1 hidrato (10g) + agua destilada (10ml) + ocre (0,5g)

\*di-Amonio Oxalato 1-hidrato:  $(\text{NH}_4)_2 (\text{COO})_2 \text{H}_2\text{O}$

### **Base de las mezclas 25 y 26**

di-Amonio Oxalato 1 hidrato\* (10g) + pasta de cal (8g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 25:**

di-Amonio Oxalato 1 hidrato (10g) + pasta de cal (8g) + agua destilada (10ml)

#### **Mezcla 26:**

di-Amonio Oxalato 1 hidrato (10g) + pasta de cal (8g) + agua destilada (10ml) + ocre (0,5g)

Observaciones: ( la parte aplicada sobre la cinta de carroceros era repelida por ésta).

\*di-Amonio Oxalato 1-hidrato:  $(\text{NH}_4)_2 (\text{COO})_2 \text{H}_2\text{O}$

### **Base de las mezclas 27 y 28**

Pasta de cal (10g) + agua destilada (50ml) + cola de huesos de animal (10g)

#### **Mezcla 27:**

Pasta de cal (10g) + agua destilada (50ml) + cola de huesos de animal (10g).

#### **Mezcla 28:**

Pasta de cal (10g) + agua destilada (50ml) + cola de huesos de animal (10g) + ocre (0,5g).

**Mezcla 29:**

Pasta de cal (3,6g) + leche de cabra sin pasteurizar (1ml).

Esta mezcla se realizó para poder comparar las mezclas 1 a 12 con una en que la proporción de pasta de cal fuera mayor con respecto a la leche utilizada.

**Mezcla 30:**

Pasta de cal (8) + leche de cabra sin pasteurizar (7ml) + sangre (2ml)

**Mezcla 31:**

Basada en **Cennino Cennini (1437, 1933)**; esta mezcla realizada con cola de huesos de animal, agua destilada, aceite de linaza, trementina, carbón vegetal, yeso, yema de huevo y polvo de ladrillos; al contrario que las anteriores, tiene que ser aplicada siguiendo distintas fases:

- 1) Se aplicó con una brocha una capa de cola de huesos de animal disuelta en agua. La aplicación se hizo en caliente, a 70° C y se dejó secar la probeta al sol.
- 2) Se aplicó una capa compuesta de una mezcla de carbón vegetal en polvo (0,05 g), aceite de linaza (20 g) y trementina (5 g) y se dejó secar. Esta mezcla se aplicó en caliente (100 °C) hasta cubrir toda la superficie. Se utilizó un cepillo de cerdas duras ya que puede quemar o corroer uno de cerdas blandas.
- 3) Se aplicó una capa compuesta de una mezcla de cola de huesos de animal preparada del mismo modo que en 1) con yema de huevo: 40 g de cola hidratada y 5 g de yema de huevo (aproximadamente media yema). La mezcla se aplicó en caliente (65° C) con una esponja, y se dejó secar. El carbón vegetal utilizado procedía de encina y fue triturado en un molino de ágata.
- 4) Se aplicó una capa compuesta de yeso dihidrato (5 g), agua destilada (5 g), cola de huesos de animal disuelta en agua (5 g) y polvo de ladrillos (1,5 g), que se obtuvo mediante la molienda en un molino de ágata. La mezcla se aplicó con una brocha a temperatura ambiente y se dejó secar.
- 5) Se aplicó a temperatura ambiente una capa de trementina mezclada con agua al 50%. La cola utilizada en los puntos 1), 3) y 4) se elaboró a partir de cola de huesos de animal en perlas. Para prepararla se hidrataron 10 g de perlas en 100 g de agua



durante 48 horas, tiempo en el que la cola adquirió una textura viscosa. Se retiraron 50 g de agua sobrante y se procedió a su calentamiento removiendo con una varilla de vidrio hasta los 90° C para completar la disolución y así obtener la cola en una textura líquida; y se dejó enfriar hasta los 70° C. Es necesario aplicar la cola de huesos de animal en caliente para que pueda realizarse en estado líquido y sea manejable, ya que conforme desciende su temperatura, se solidifica.

*Observaciones: (tras aplicar la segunda capa de carbón vegetal, aceite de linaza y trementina el acabado fue muy brillante).*

### **Mezcla 32:**

Primero se hace una mezcla constituida de:

Aceite de linaza hervido (30 g) + huevo -yema y clara- (30 g) + agua destilada (30 g).

Después se toman 10g de la mezcla anterior y se mezcla con 10 g de pasta de cal y con 1,5 g de pigmento diluido.

### **Mezcla 33:**

Primero se hace una mezcla constituida de:

Aceite de linaza hervido (30 g) + huevo -yema y clara- (30 g) + agua destilada (30 g).

Después se toman 5 g de la mezcla anterior y se mezcla con 10 g de yeso, elaborados a partir de la mezcla de yeso en polvo con 5 g de agua destilada, y con 1,5 g de pigmento diluido.

Tanto para la elaboración de la mezcla 32 como de la 33 primero se mezclaron el aceite y el huevo y luego se añadió el agua lentamente.

En todas las mezclas en que se utilizó aceite de linaza, éste se dejó a la intemperie desde el día anterior.

Las mezclas de recubrimiento elaboradas se aplicaron sobre probetas de caliza.

La piedra utilizada como soporte fue caliza del páramo (Mioceno Superior, Cuenca de Madrid). Esta roca presenta diferentes características según las distintas facies (**Bustillo, 1980**). La caliza utilizada es la misma con la que se construyó el Palacio de Nuevo Baztán (Madrid) sobre el que se han encontrado pátinas (**Alvarez de Buergo Ballester y Fort González, 2002**). Se seleccionó esta roca por tratarse de una caliza (tipo de

pedra sobre la que se encuentran la mayoría de pátinas históricas), por haber sido utilizado en edificios históricos y por sus características petrofísicas como su baja porosidad -porosidad abierta:  $8,4 \% \pm 1,1$ ; porosidad accesible al mercurio:  $6,6 \%$ - y bajo coeficiente de capilaridad:  $0,0076 \text{ Kg/m}^2\text{h}^{0,5} \pm 0,0055$  (**Alvarez de Buergo Ballester y Fort González, 2002**). Las muestras utilizadas se caracterizan por presentar restos de oogonios y tallos de caráceas, ostrácodos con envueltas estromatolíticas, porosidad intrapartícula cementada con esparita, porosidad interpartícula y microgeodas. Pueden ser clasificadas como biomicritas siguiendo la clasificación de **Folk (1959)**. Macroscópicamente se observan algunas áreas con rellenos de arcillas. En la figura 226 se observan dos imágenes al microscopio óptico de ésta caliza.

Las probetas se cortaron con una dimensión de aproximadamente  $12 \text{ cm}^2$  de superficie y 1 cm de espesor. En la superficie de las probetas se dibujó una línea negra con objeto de dividir cada probeta en dos. Esta línea presenta un engrosamiento en su parte derecha a modo de escala para las fotografías y que corresponde a una longitud de 1cm. El objeto de dividir cada probeta en dos mediante la línea era el de poder aplicar dos mezclas de recubrimiento distintas sobre la misma probeta. Para evitar que una mezcla de recubrimiento interfiriera con otra se utilizó cinta de carrocero. Al retirar la cinta quedaron partes de la probeta sin recubrir con las mezclas lo que permitió una mejor percepción visual de las diferencias del acabado que las mezclas proporcionaban con respecto a la piedra original. En la figura 227 se aprecia una probeta antes de ser tratada con las mezclas (a) y su aspecto después de ser tratada (b). Todas las mezclas se aplicaron por duplicado denominándose con un número seguido de la letra ‘a’ o la letra ‘b’ para indicar la duplicidad de la muestra. Parte del estudio consistió en hacer un seguimiento de la evolución de sus propiedades durante un año tras haber sometido a las probetas a la exposición ambiental, es decir, a los cambios climatológicos (variaciones de temperatura, lluvia, viento, etc.). En la tabla 83 se exponen los valores medios mensuales de radiación ultravioleta, velocidad del viento, temperatura, humedad relativa y precipitaciones facilitados por el Sistema de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Madrid. Al tratarse de un clima continental, los valores medios de temperatura son el resultado de oscilaciones de hasta  $10^\circ \text{C}$  diarios, y la media de precipitaciones mensuales no refleja las precipitaciones abundantes producidas en periodos tormentosos que hacen que en cortos periodos de tiempo se lleguen a recoger  $13 \text{ l/m}^2$  de agua, a pesar que la media del mes sea solo de  $0,5 \text{ l/m}^2$ .

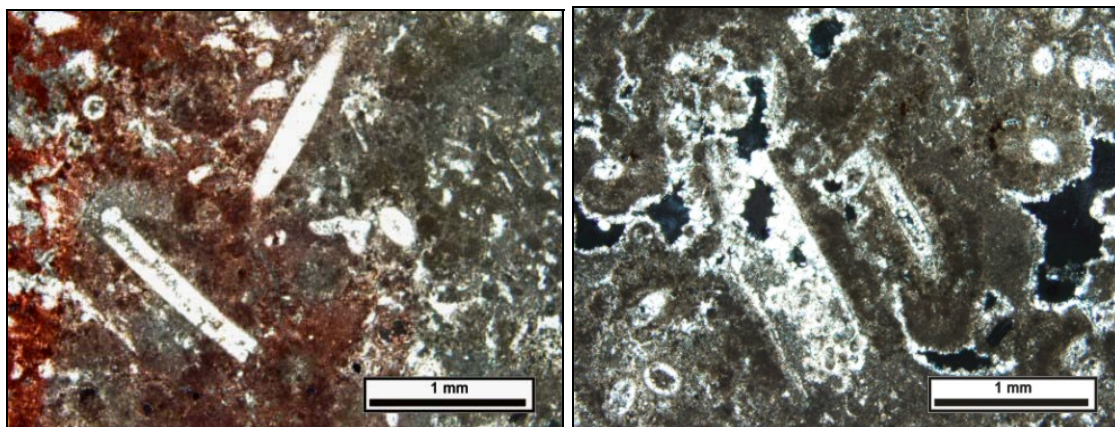


Fig. 226. Imágenes al microscopio óptico de la caliza empleada para realizar las probetas. A la derecha imagen tomada con nicoles paralelos, a la izquierda imagen tomada con nicoles cruzados.

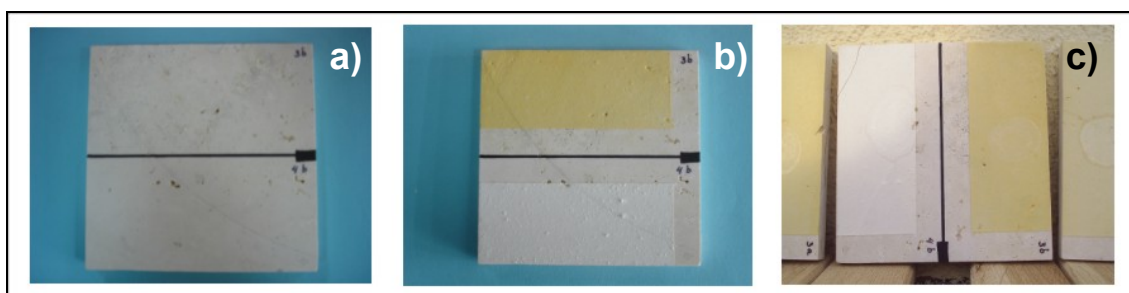


Fig. 227. Probeta de caliza antes de ser tratada con las mezclas (a), después de la aplicación de dos mezclas distintas (b) y disposición en que fue expuesta a la intemperie (c).

Tabla 83. Valores climatológicos medios mensuales (Madrid, 2006).

| Meses      | Radiación ultravioleta (mW/m <sup>2</sup> ) | Velocidad del viento (m/s) | Temperatura (°C) | Humedad relativa (%) | Precipitaciones (l/m <sup>2</sup> ) |
|------------|---|----------------------------|------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Enero      | 15,57                                       | 2                          | 6,92             | 70                   | 1,03                                |
| Febrero    | 18,35                                       | 2                          | 7,78             | 63                   | 1,01                                |
| Marzo      | 28,38                                       | 2                          | 12,69            | 59                   | 0,97                                |
| Abril      | 37,42                                       | 2                          | 15,87            | 53                   | 0,87                                |
| Mayo       | 46,69                                       | 2                          | 20,9             | 43                   | 0,35                                |
| Junio      | 48,49                                       | 2                          | 24,93            | 39                   | 0,52                                |
| Julio      | Sin dato                                    | Sin dato                   | Sin dato         | Sin dato             | Sin dato                            |
| Agosto     | 46,05                                       | 2                          | 25,54            | 38                   | 0,16                                |
| Septiembre | 34,69                                       | 1                          | 23,02            | 46                   | 0,12                                |
| Octubre    | 21,64                                       | 2                          | 18,17            | 65                   | 3,02                                |
| Noviembre  | 14,24                                       | 1                          | 13,3             | 78                   | 3,98                                |
| Diciembre  | 12,23                                       | 1                          | 8,17             | 67                   | 0,68                                |

Con el objetivo de simular la disposición que tendrían en una fachada, las probetas se colocaron en posición vertical sobre dos soportes de madera. Aunque ya se ha mencionado que el coeficiente de capilaridad es bajo, estos soportes no estaban en contacto con toda la superficie de apoyo de la probeta, evitando así el posible ascenso de agua por capilaridad. En la figura 227c se observa la disposición de la probeta durante el tiempo de exposición.

#### 5.1.3 Técnicas utilizadas para la caracterización.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las mezclas de recubrimiento fueron: la espectrofotometría para la determinación de los parámetros cromáticos y los índices de blanco y amarillo, la microscopia óptica con luz transmitida y la microscopia de fluorescencia para la caracterización petrográfica y textural, la microscopia electrónica de barrido para la caracterización textural y composicional y la difracción de Rayos X para la caracterización mineralógica. Estas técnicas se encuentran descritas en los capítulos 4.1.2 al 4.1.5 y en el capítulo 4.1.7.

La caracterización del color se realizó tomando seis medidas en la superficie de cada probeta correspondiendo tres medidas a una muestra (a) y las otras tres medidas a la otra muestra (b). Se caracterizó el color en las probetas sin tratar, después de la primera aplicación de la mezcla, así como tras la segunda aplicación si ésta se hubiera efectuado, a los seis meses y al año de estar expuestas a la intemperie para, así, controlar la evolución de esta propiedad.

El resto de técnicas, al contrario que la espectrofotometría, que se aplicó en todas las muestras, y de la difracción de rayos X, que se realizó en todas las muestras posibles a los seis meses, sólo se utilizaron en las muestras que fueron seleccionadas -en función de su aspecto, efectividad y durabilidad- tras el transcurso de un año.

#### 5.1.4 Técnicas utilizadas para la evaluación de su efectividad y durabilidad.

Para evaluar la efectividad y durabilidad de la pátina se utilizaron dos técnicas, la medida del ángulo de contacto dinámico y el ensayo de absorción de la gota de agua. Mientras que con la primera técnica sólo se evaluaron los resultados para valorar su eficacia -nada más aplicar las distintas mezclas- con la segunda técnica se realizó un

seguimiento a los 15 días, a los 6 meses y al año de su aplicación para evaluar su durabilidad y evolución de su eficacia con el tiempo. Se escogieron estas dos técnicas porque uno de los aspectos a tener en cuenta es el grado de protección que estas pátinas ejercen en la piedra sobre la que, se aplican siendo el grado de hidrorrepelencia un indicativo de ello. En concreto se utilizó el ensayo de la gota de agua por ser sencillo y no destructivo y del ángulo de contacto dinámico porque el tamaño de muestra necesario para llevarlo a cabo es pequeño

#### *5.1.4.a. Ensayo del ángulo de contacto dinámico.*

El análisis del ángulo de contacto se realiza para medir las fuerzas de adhesión que interaccionan en el contacto de la superficie de objetos sólidos con líquidos proporcionando información sobre las propiedades de la superficie de los sólidos como su hidrorrepelencia. En la interacción entre un sólido y una interfaz líquido-gaseosa se forma un determinado ángulo. Dependiendo de este ángulo las propiedades del sólido serán diferentes. Para realizar este análisis se utilizó una microbalanza CAHN DCA-315 (Fig. 228) que es un analizador dinámico basado en el método de Wilhelmy. Con este método se halla la media de dos ángulos de contacto, uno de avance y otro de retroceso, que dan lugar a una histéresis. El ensayo consiste en la inmersión en líquido (agua en este caso) de una probeta prismática del material que se quiere analizar, y en compensar el empuje que éste produce al ser introducido en el líquido. Esto se hace midiendo este empuje y utilizando la fórmula:

$$F = \sigma \cdot L \cdot \cos \Theta,$$

donde F es el empuje,  $\sigma$  la tensión superficial del líquido, L el perímetro de la muestra y  $\Theta$  el ángulo de contacto.

Este ensayo se realizó en probetas prismáticas (Fig. 228) de caliza, la misma que se utilizó para las probetas sobre las que fueron aplicadas las mezclas, de dimensiones 7x7 mm<sup>2</sup> de base (perímetro de la base: 28 mm) y 35 mm de altura. El ensayo se llevó a cabo antes y después de ser impregnadas en las distintas mezclas de recubrimiento mediante su inmersión durante un minuto. Cuanto mayor es el valor del ángulo de contacto mayor es el grado de hidrorrepelencia.



Fig. 228. Analizador del ángulo de contacto dinámico CAHN DCA-315. La imagen de la derecha muestra un detalle de ésta en la que se puede apreciar cómo uno de los prismas de caliza cubierto parcialmente con una mezcla de recubrimiento va a ser introducido en el agua para su estudio.

Los resultados del ensayo del ángulo de contacto dinámico son, por una parte, el valor del ángulo de contacto de avance y el valor del ángulo de contacto de retroceso. Publicaciones recientes (**p. ej. Della Volpe et al., 2000**) han abierto una discusión sobre si se tendría que tener en cuenta el ángulo de contacto de avance o el de retroceso. Estos autores denuncian que durante años se han estado tomando los datos del ángulo de contacto de avance como si fueran los mismos valores que los ángulos de equilibrio o de Young (**Young, 1805**). Como estos autores indican, el ángulo de Young sólo es válido en superficies homogéneas perfectamente planas y, en casos reales, se producen infinitos estados metaestables. Así se tiene que los ángulos de avance presentan los valores más altos y los ángulos de retroceso presentan los valores más bajos, produciéndose un fenómeno de histéresis entre ellos. Según (**Gea Jódar, 2006**) se apunta a la heterogeneidad química y a la rugosidad microscópicas de la superficie como causantes del fenómeno de histéresis, aunque los detalles de cómo se produce este efecto están todavía en estudio. **Della Volpe et al. (2000)** señalan que el incremento de la rugosidad aumenta las diferencias entre los valores del ángulo de contacto de avance y el de retroceso. **Della Volpe et al. (2000)** también mencionan que el ángulo de avance es más sensitivo a la parte de la superficie con una energía más baja mientras que el

ángulo de retroceso lo es más a la superficie con energía más alta. Por ello justifican que el mero hecho de aplicar una superficie de energía más baja, como puede ser un polímero sobre otro de energía alta, como una caliza, haría aumentar claramente el ángulo de avance. Sin embargo, los valores del ángulo de retroceso podrían permanecer bajos mientras una mínima parte de la superficie permanezca con las propiedades de alta energía. Por este motivo justifican el uso del ángulo de retroceso para indicar si una superficie se encuentra protegida o no. Esta teoría tiene dos problemas: por un lado está obviando el ángulo de avance que aunque no se emplee tomándolo como el ángulo de equilibrio, no puede ser ahora relegado como lo fue antes el ángulo de retroceso y por otro lado no se está evaluando por completo la hidrorrepelencia del material, porque podría darse el caso de que la superficie examinada no haya sido cubierta completamente por el producto y de ahí que el ángulo de retroceso sea tan bajo. Con lo cual, si lo que se quiere evaluar es en qué grado se encuentra un material protegido, el método sí sería eficaz, porque nos estaría indicando dos posibilidades: una que si difiere bastante del ángulo de avance puede ser que el material no esté totalmente cubierto, y otra, que el material no sea lo suficiente hidrofóbico. Por otra parte hay que tener en cuenta el estado de la superficie cuando se produce el proceso de avance (seca) y cuando se produce el proceso de retroceso (mojada), así según **Gea Jódar (2006)**: “la histéresis del ángulo de contacto se manifiesta como una cierta resistencia al movimiento de la línea de contacto, es decir, una resistencia a modificar la extensión de la superficie de contacto. Por lo tanto en el avance el ángulo de contacto es más alto de lo esperado, pues la extensión del líquido sobre la superficie es menor de la que le correspondería. Al contrario, en el retroceso, la inmovilidad de la línea de contacto permite alcanzar estados más extendidos de lo correspondiente, encontrando con ello ángulos menores de lo esperado”. Al medir el ángulo de retroceso la piedra está mojada por lo que sería más apropiado tener en cuenta el ángulo de avance en el que la piedra está seca al realizar las medidas.

Así pues, debido a la heterogeneidad de las muestras, al hecho de que no en todas se logró una superficie totalmente cubriente de la caliza, a las dudas surgidas sobre el empleo exclusivo del ángulo de retroceso tras tener en cuenta las aportaciones de la tesis de **Gea Jódar (2006)**, a la necesidad de contrastar los estudios de **Della Volpe et al. (2000)** y a la intención de evaluar en primer lugar el aumento de las propiedades



hidrofóbicas que las mezclas conferirían, se decidió tener en cuenta el ángulo de avance, eso sí, sin asimilarlo al ángulo de equilibrio.

#### 5.1.4.b *Ensayo de absorción de la gota de agua.*

El ensayo de la absorción de la gota de agua se realizó de acuerdo al Test II. 8b ‘Water drop absorption’ (**RILEM TC 25-PEM, 1980**) . Mediante este ensayo se determina el tiempo de absorción de una determinada cantidad de agua por la superficie de un material. El ensayo está diseñado para valorar el grado de hidrorrepelencia que adquiere la superficie de un material al ser impregnado con un producto hidrófugo con respecto a la superficie original sin impregnar. En esta investigación se utilizaron productos de los que no se sabía de antemano el grado de hidrorrepelencia que iban a aportar a la superficie. El ensayo consiste, de forma breve, en dejar caer un mililitro de agua desde una bureta situada a 1 cm de altura de la superficie de la probeta –seca- que se quiere analizar y medir el tiempo que tarda la gota en desaparecer. Ésta desaparece debido a dos causas: la absorción de la superficie y la evaporación. Para controlar la evaporación se deja caer una gota de agua sobre la superficie de un cristal donde no se producirá absorción, solo evaporación. De este modo se mide el tiempo para la muestra sin tratar ( $t_x$ ), el tiempo para la muestra tratada ( $t_n$ ) y el tiempo de evaporación ( $t_e$ ). Para poder comparar los tiempos de distintos tipos de materiales los resultados del ensayo se expresan en una escala relativa. Esta escala, desarrollada para determinar el porcentaje de absorción de agua (WA) se establece a partir de la siguiente fórmula:

$$WA(\%) = \left[ 1 - \frac{t_x - t_n}{t_x} \right] \cdot 100$$

Pero si  $t_x$  es 0,05 veces superior al tiempo de evaporación ( $t_e$ ), como ocurrió en esta investigación, entonces se emplea la fórmula:

$$WA(\%) = \left[ 1 - \frac{t_x - t_n}{t_e - t_n} \cdot \frac{t_e}{t_x} \right] \cdot 100$$

El valor de la absorción de la muestra de referencia, es decir de la muestra sin tratar, se fija como el 100%, por lo tanto valores inferiores a 100 indicarán menor absorción que la superficie original, y valores superiores a 100 indicarán mayor capacidad de absorción de agua que la superficie original. Los resultados también pueden ser expresados según el porcentaje de hidrorrepelencia (WR) que es  $WR(\%) = 100 - WA$ .

Este ensayo está diseñado para llevarse a cabo de forma simultánea en la muestra tratada y la muestra sin tratar o de referencia. Sin embargo, en esta investigación se hizo primero en la muestra sin tratar, y después en la muestra tratada, ya que la probeta de la muestra sin tratar fue la misma en la que luego se aplicó la mezcla de recubrimiento. Esto se hizo porque se observó que a pesar de tratarse del mismo tipo de roca, las distintas probetas presentaban diferente porosidad, por lo tanto si se tomaba como referencia, por ejemplo, una muestra poco porosa, y se aplicaba la mezcla en una probeta más porosa, no se estaría estimando la evolución real de la superficie tratada. Además, el ensayo no sólo se realizó una vez, sino que al querer obtener la evolución de las mezclas de recubrimiento a lo largo del tiempo, fue realizado a los 15 días, a los seis meses y al año desde la aplicación de las mismas. La realización del ensayo de esta forma implica obtener por duplicado el tiempo de evaporación, es decir el tiempo obtenido tras la evaporación de la gota de agua depositada sobre la superficie del cristal de referencia, ya que se obtiene este valor cuando se realiza el ensayo en las probetas sin tratar y cuando se realiza sobre las probetas tratadas, variando en función de los ligeros cambios de temperatura y humedad. Para solucionar este problema se desarrolló una fórmula en la que el tiempo de cada medida se divide entre el tiempo de evaporación de la gota de agua utilizada durante la realización de esa medida:

$$WA(\%) = \left( 1 - \frac{\frac{t_x}{t_{ex}} - \frac{t_n}{t_{en}}}{\frac{t_x}{t_{ex}}} \right) \cdot 100$$

Donde  $t_x$  es el tiempo para la muestra sin tratar,  $t_n$  el tiempo para la muestra tratada,  $t_{ex}$  el tiempo de evaporación tomado cuando se midió la muestra sin tratar, y  $t_{en}$  el tiempo de evaporación cuando se midió la muestra tratada.



## 5.2 Resultados de la parte II

### 5.2.1 Caracterización general de las preparaciones elaboradas.

Para poder mostrar los resultados de la evolución de las muestras con el tiempo se hizo un seguimiento fotográfico. En las figuras 229-262 se pueden observar las imágenes de las probetas sin tratar, con la mezcla recién aplicada y su estado al cabo de un año, así como la evolución de las características cromáticas. Únicamente se presenta las imágenes las probetas duplicadas “b” para optimizar espacio. También se presenta la evolución de los parámetros cromáticos mostrando los valores para la probeta sin tratar, es decir la caliza (Cc), los valores tras la primera aplicación (1a), tras la segunda aplicación si la hubiere (2a), a los seis meses (6m) y al año (1 año). En esta ocasión se presentan los valores de los parámetros cromáticos para las muestras duplicadas “a” y “b”.

Las mezclas realizadas con leche de cabra y leche de oveja (mezclas 1 a 6) muestran una evolución en términos generales parecida. Todas ellas han demostrado una buena adherencia al substrato como se puede extrapolar del hecho de que transcurrido un año sigan cubriendo el total de la superficie donde fueron aplicadas a excepción de la muestra 5a, en la que se ha perdido parte del material. Su acabado inicial daba un aspecto liso y cubriente aunque en la mezcla 1 se formaron algunos grumos. Las mezclas 1, 2, 4 y 5 se caracterizan por aumentar el índice de blanco con respecto a la caliza original, la disminución de  $a^*$  y un aumento de la luminosidad. Donde más se aprecia la diferencia es en la segunda aplicación, lo que indica que para obtener un acabado totalmente cubriente de la probeta hay que aplicar la mezcla al menos dos veces. Sin embargo, el resultado no es totalmente satisfactorio porque, a los seis meses, los parámetros han evolucionado a valores próximos al de la primera aplicación que estaba cercano al de la caliza original lo que se correlaciona con la aparente pérdida de espesor de la capa -observable a simple vista-. Hay que destacar que sobre todo en la segunda aplicación de las mezclas 2 y 5 se observa un aumento del índice de amarillo y de  $b^*$  con respecto a las muestras 1 y 4. Esto podría ser explicado por la tendencia a amarillear que posee el aceite de linaza. En cuanto a las mezclas 3 y 6, a las que fue añadido el pigmento, el color obtenido es claramente diferente debido a la adición de éste, aumentando el índice de amarillo y el croma y disminuyendo la luminosidad.

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 1 y 2



Fig. 229. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 1 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 2. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

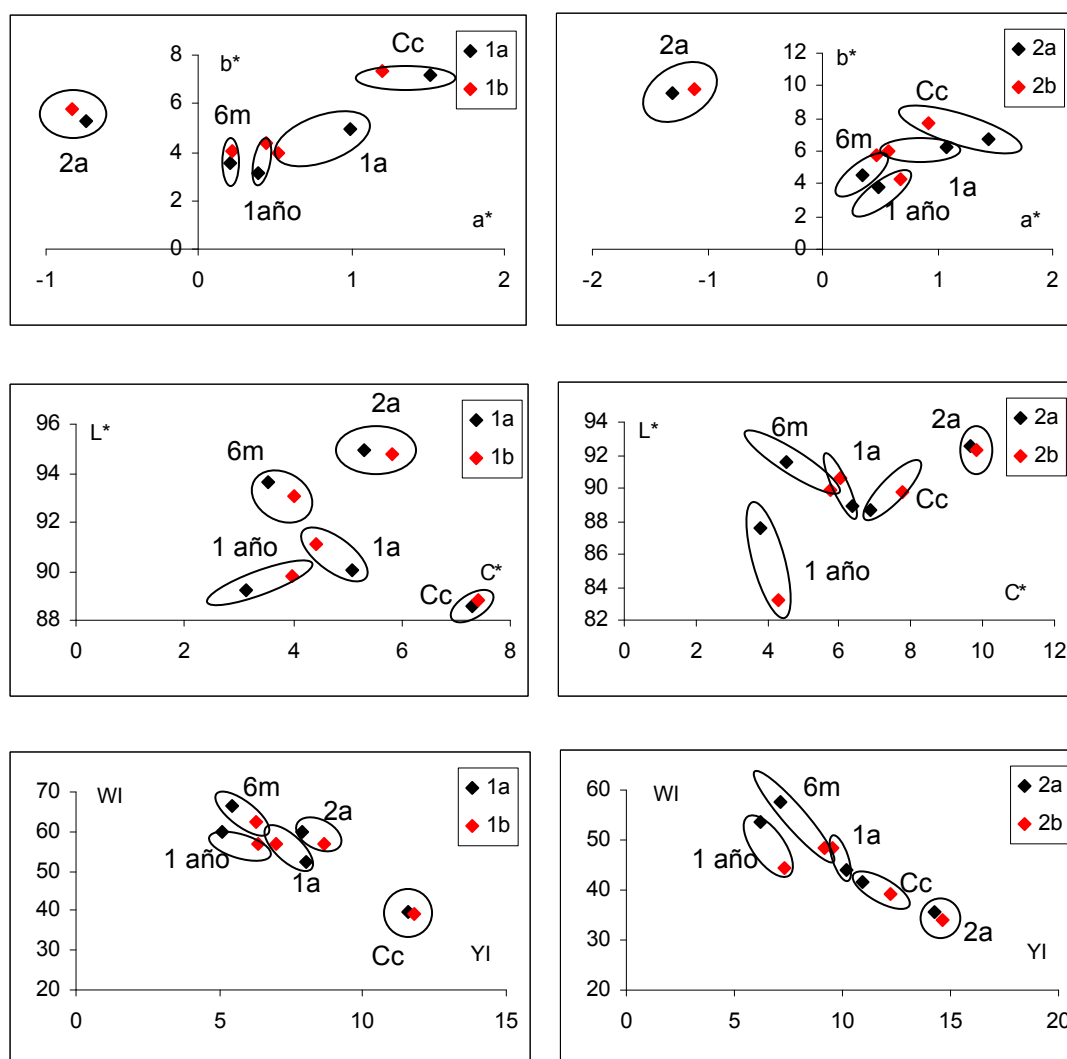


Fig. 230. Representación de los parámetros cromáticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $WI$  y  $YI$ ).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 3 y 4



Fig.231. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 3 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 4. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

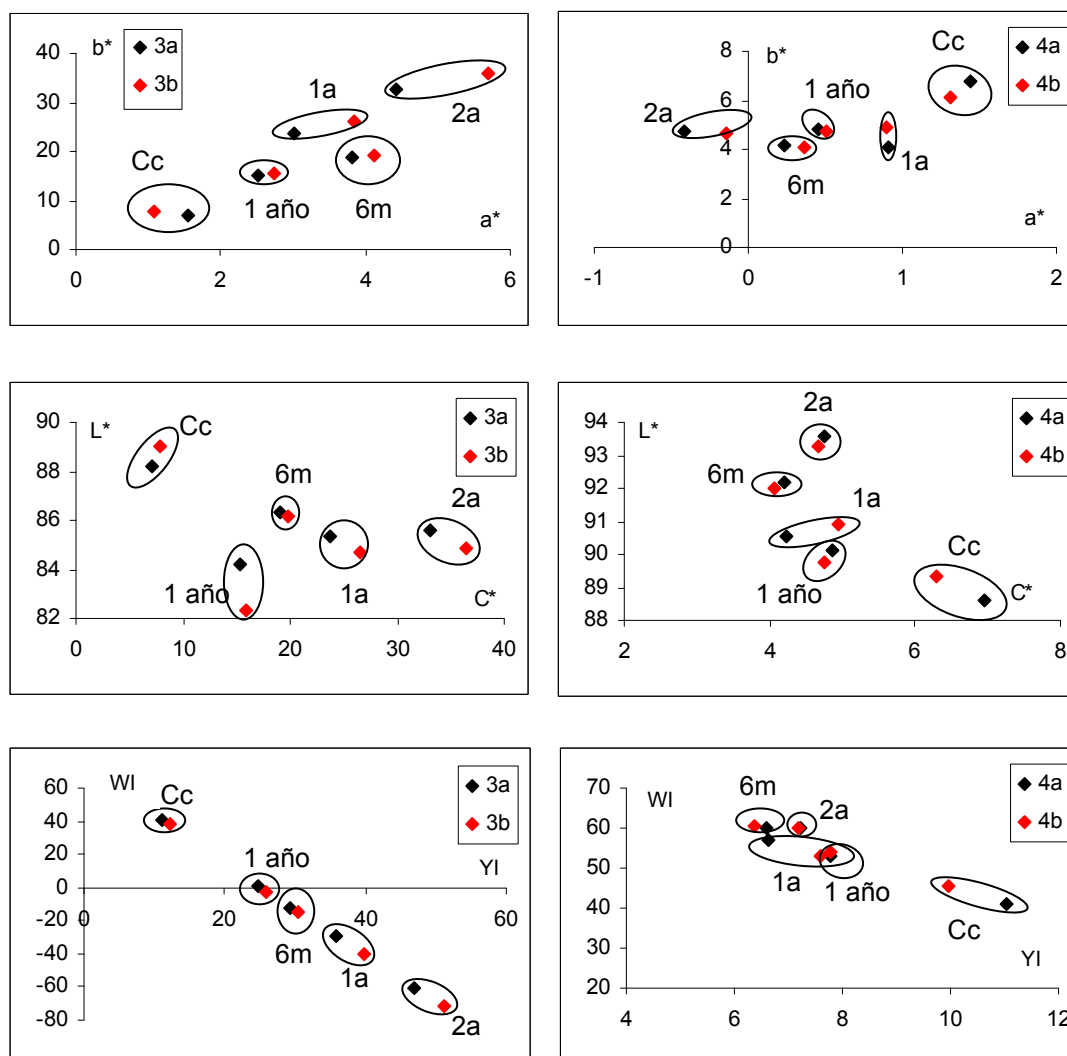


Fig. 232. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 5 y 6



Fig.233. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 5 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 6. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

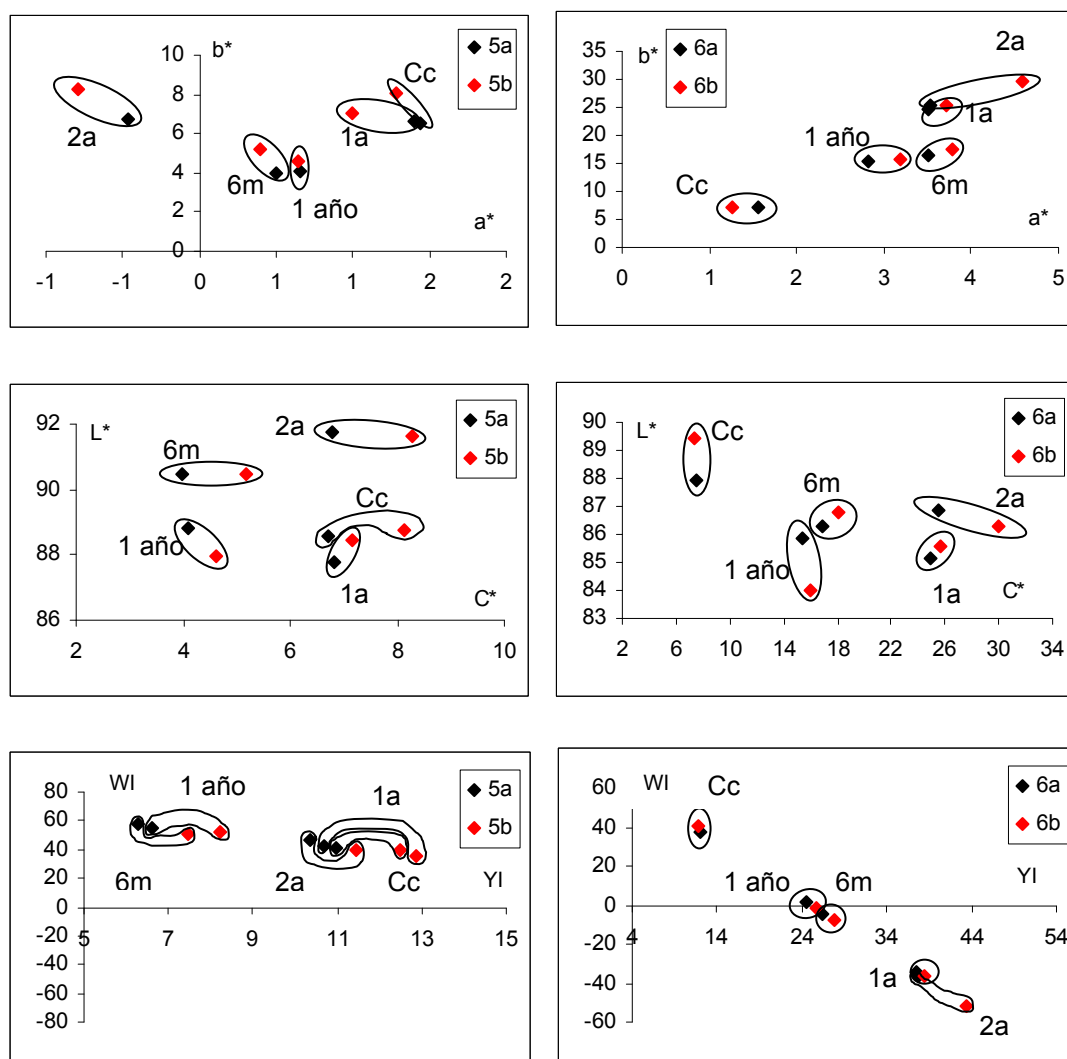


Fig. 234. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).



## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 7 y 8

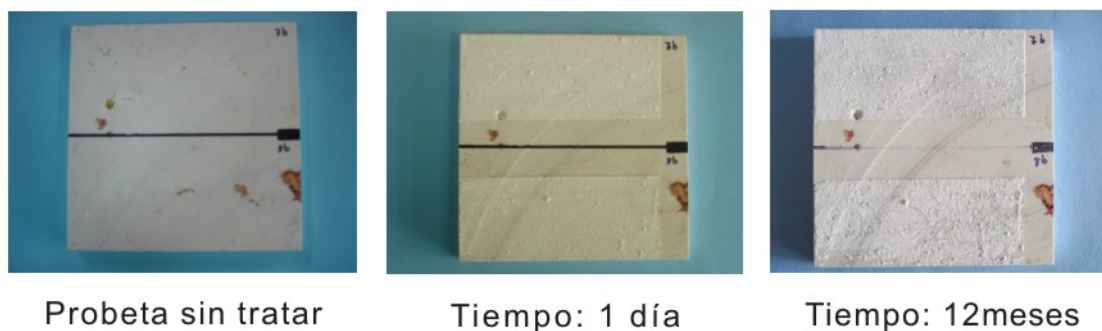


Fig. 235. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 7 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 8. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

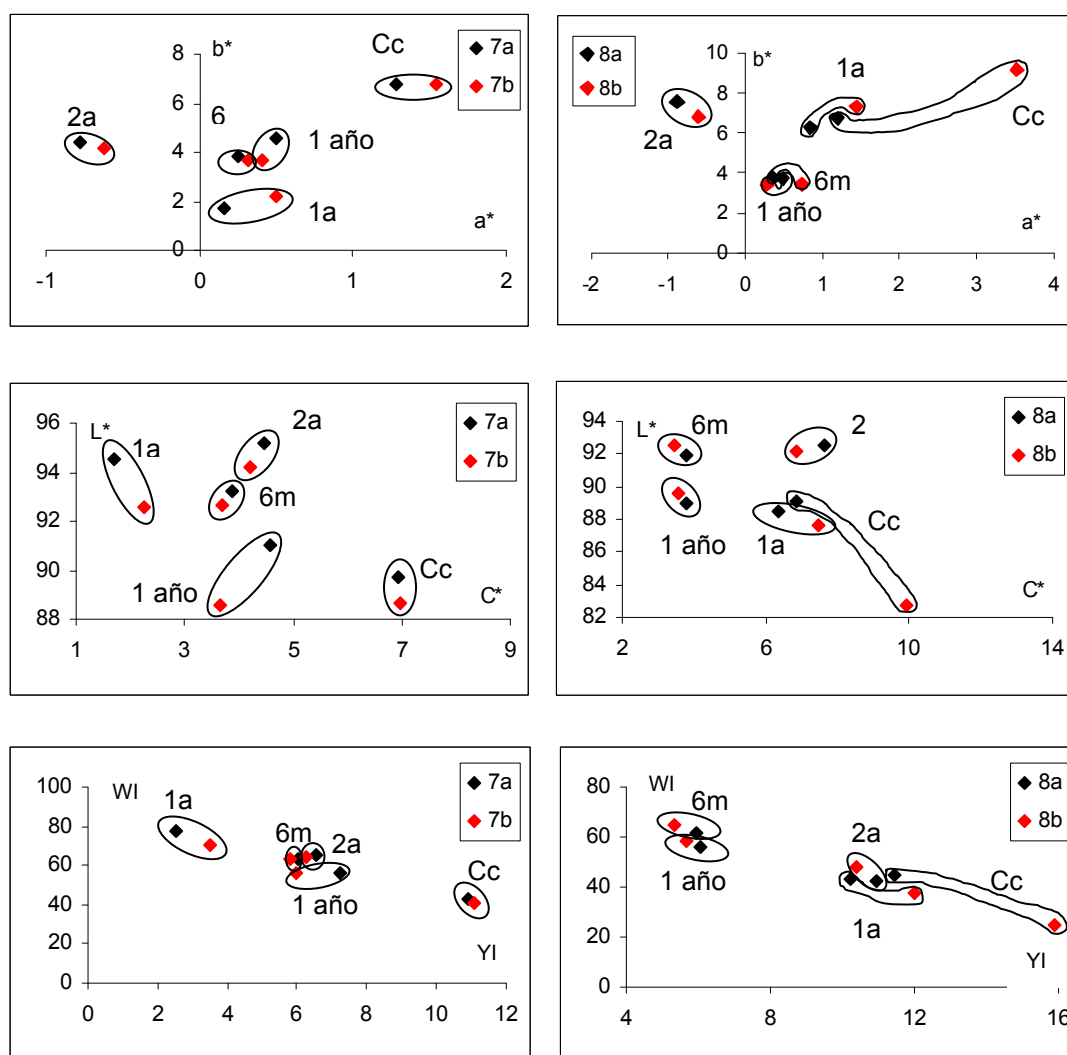


Fig. 236. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 9 y 10



Fig. 237. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 9 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 10. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

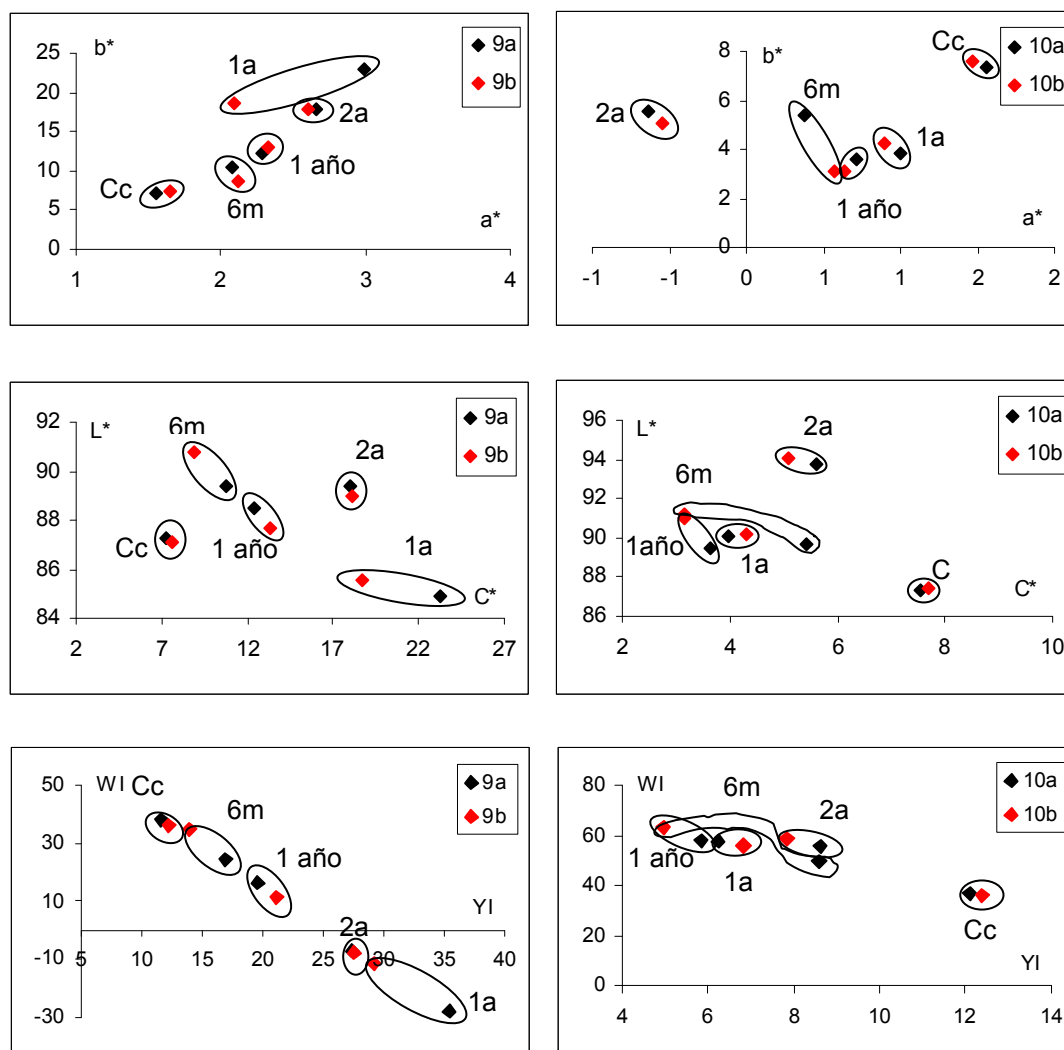


Fig. 238. Representación de los parámetros cromáticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ , WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 11 y 12



Fig. 239. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 11 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 12. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

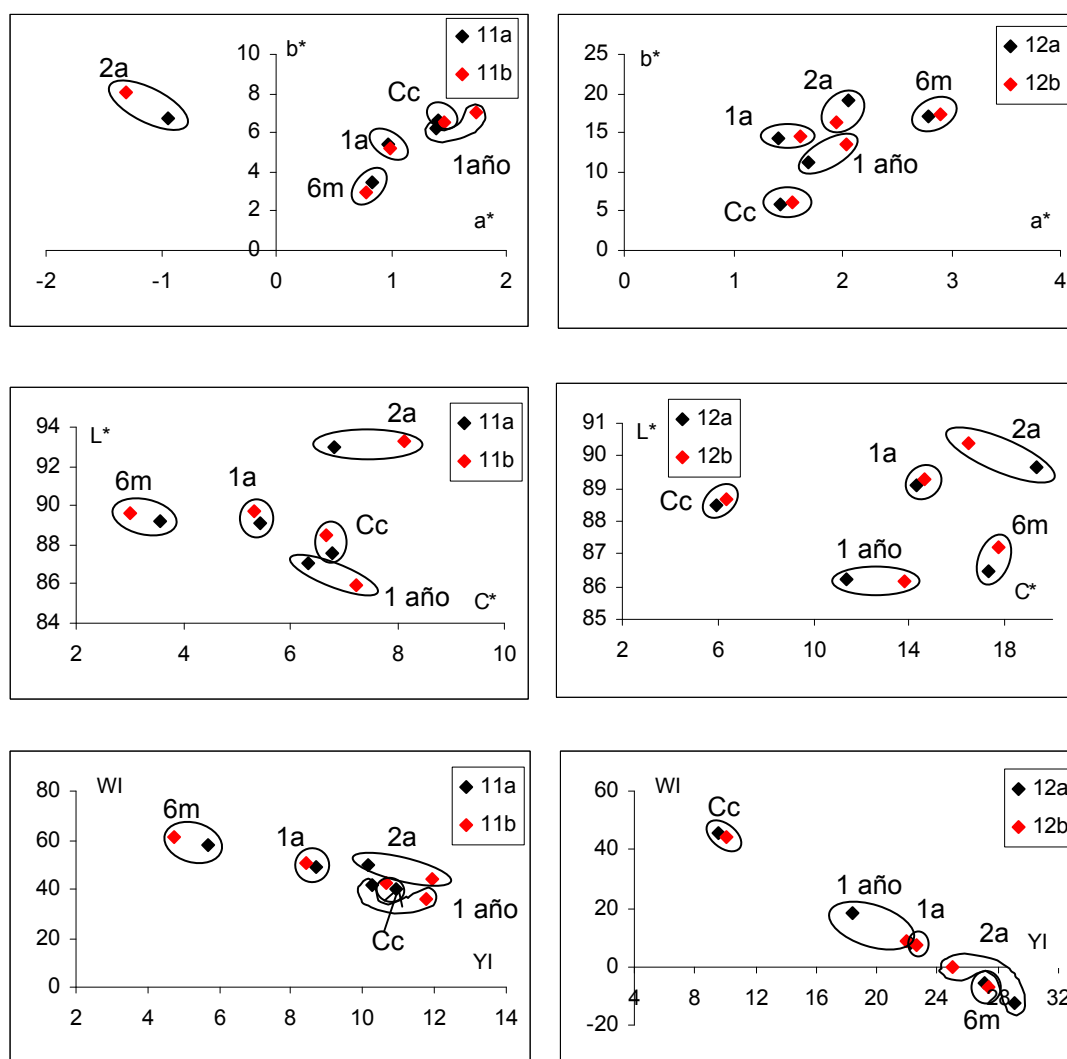


Fig. 240. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 13 y 14



Fig. 241. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 13 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 14. Dimensiones de probetas 12x12 cm<sup>2</sup>.

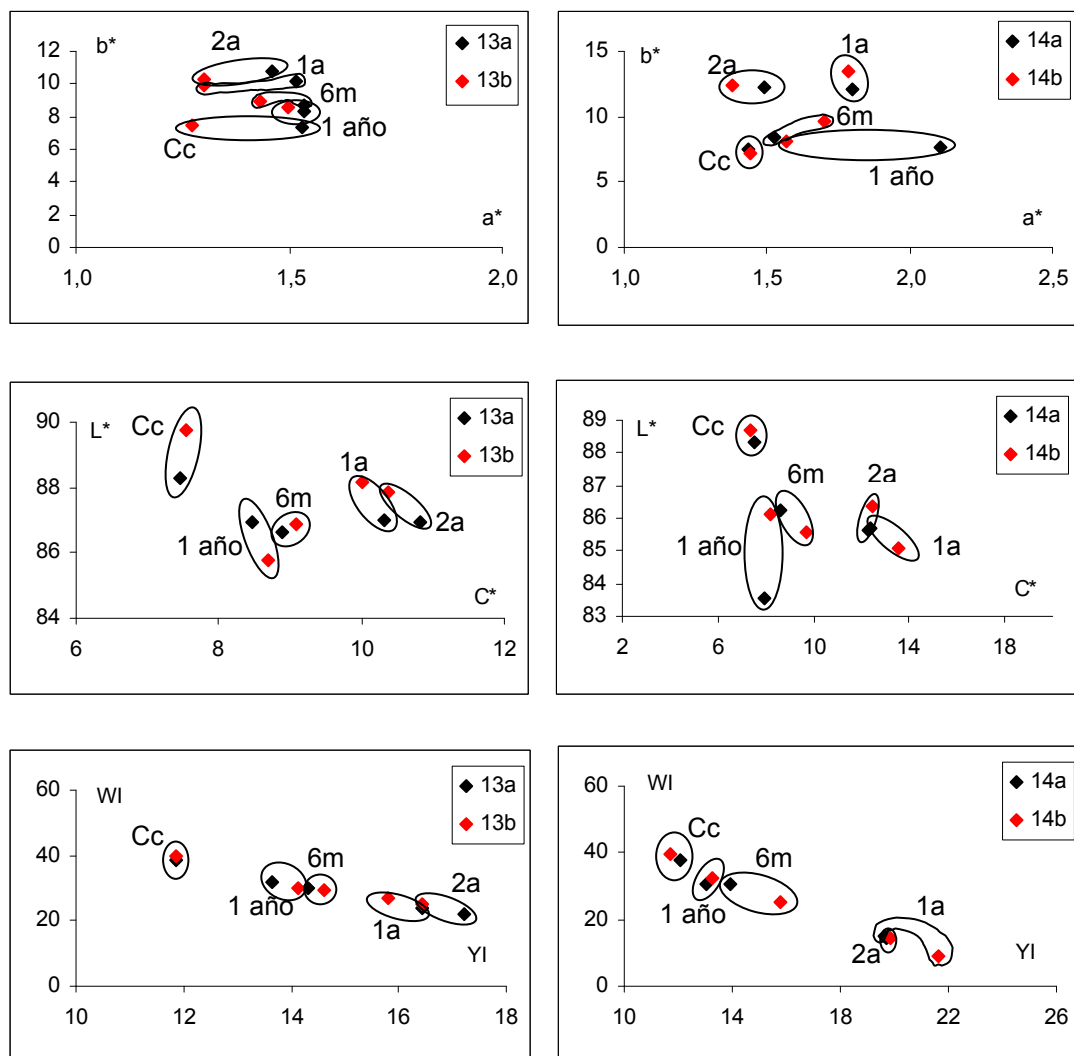


Fig. 242. Representación de los parámetros cromáticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ , WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 15 y 16



Fig. 243. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 15 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 16. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

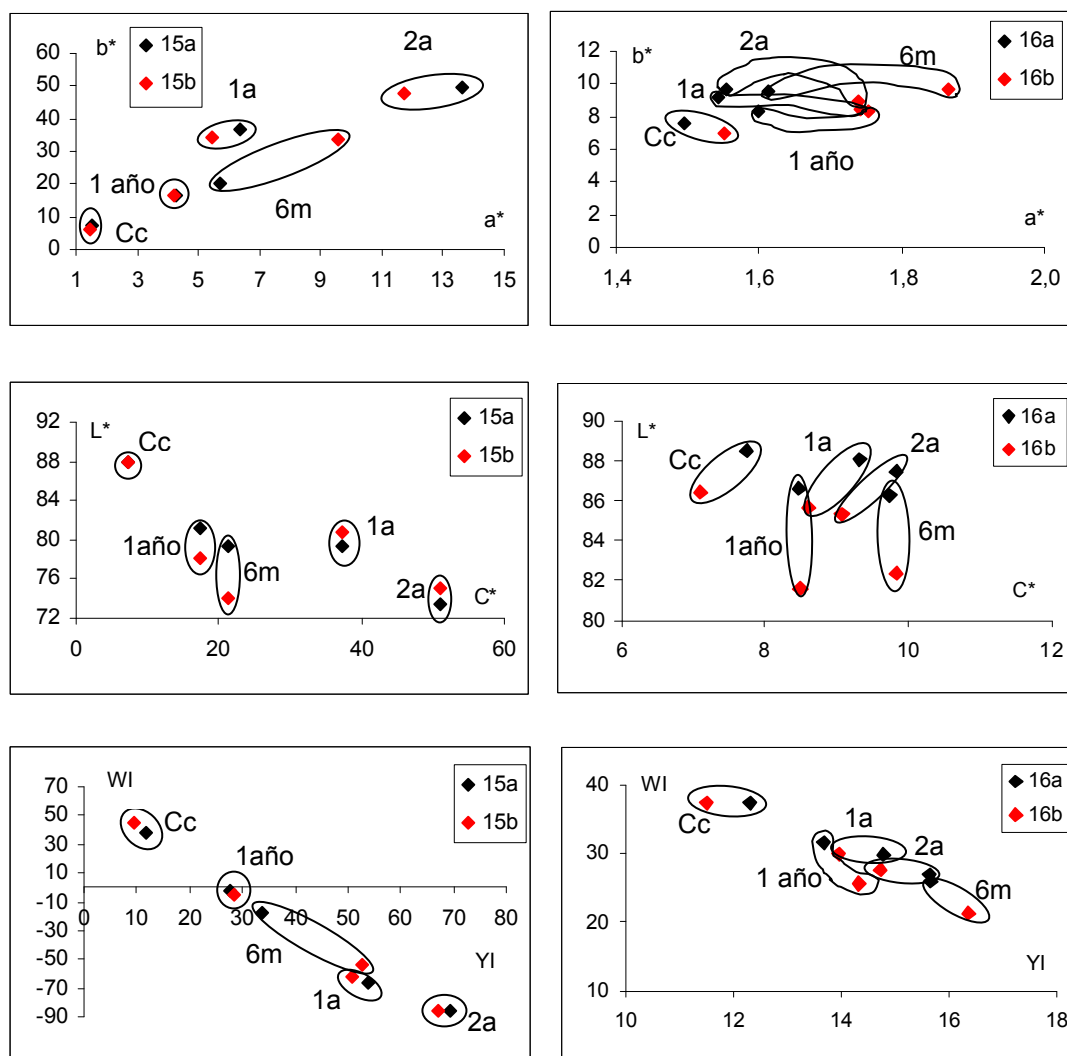


Fig. 244. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 17 y 18



Fig. 245. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 17 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 18. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

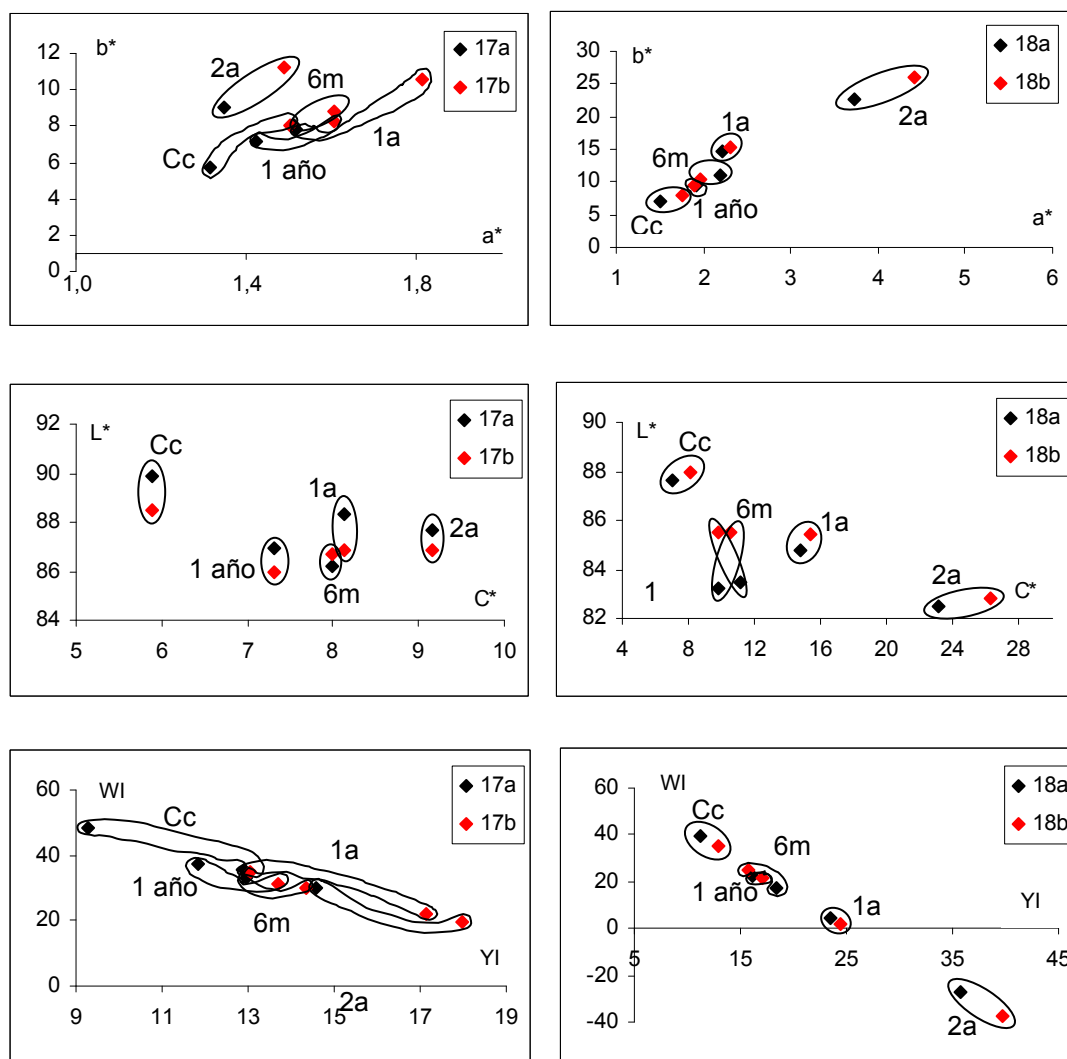


Fig. 246. Representación de los parámetros cromáticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $WI$  y  $YI$ ).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 19 y 20



Fig. 247. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 19 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 20. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

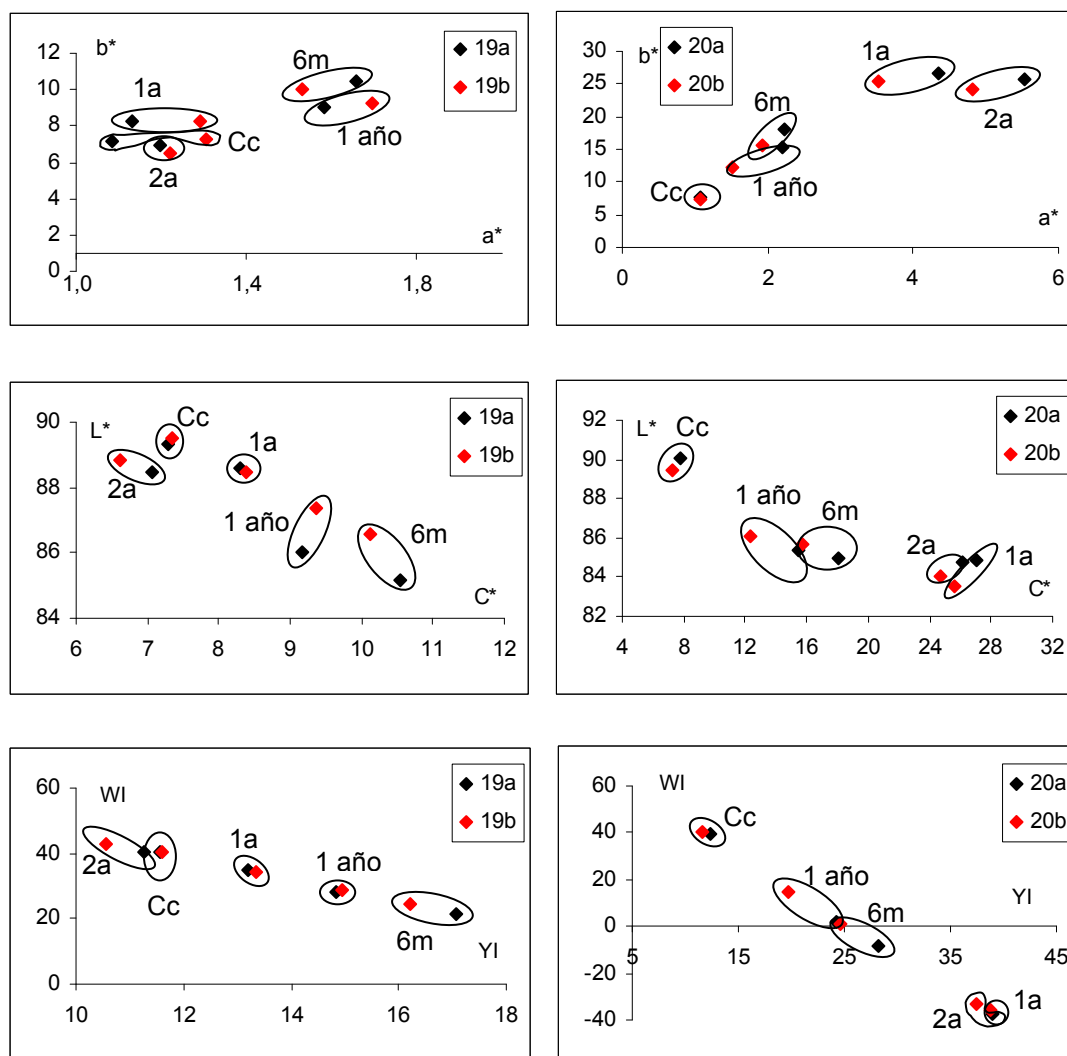


Fig. 248. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).



## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 21 y 22



Fig. 249. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 21 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 22. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

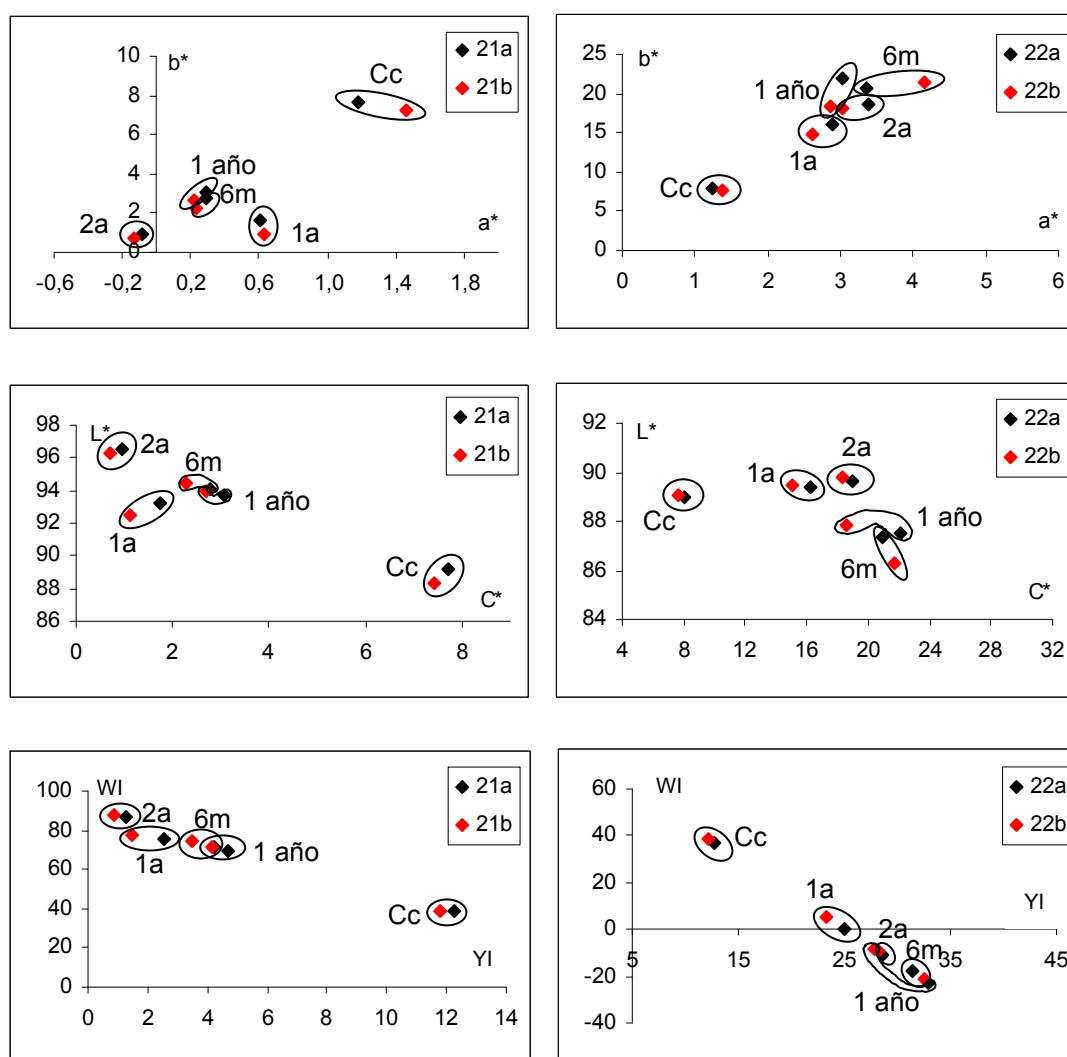


Fig. 250. Representación de los parámetros cromáticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ , WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 23 y 24

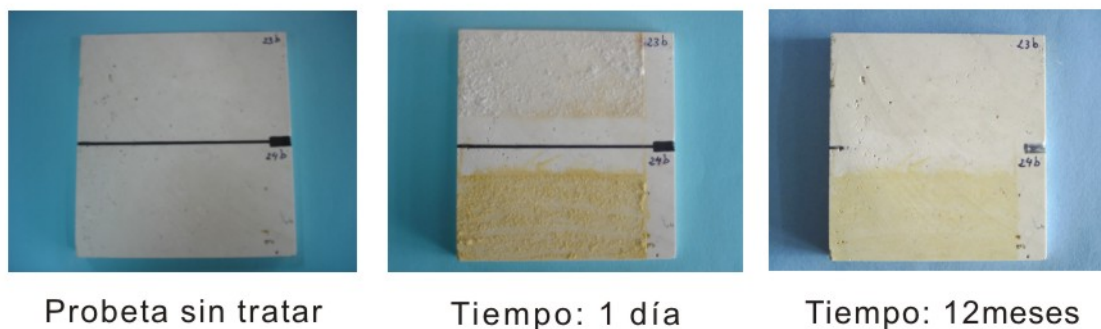


Fig. 251. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 23 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 24. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

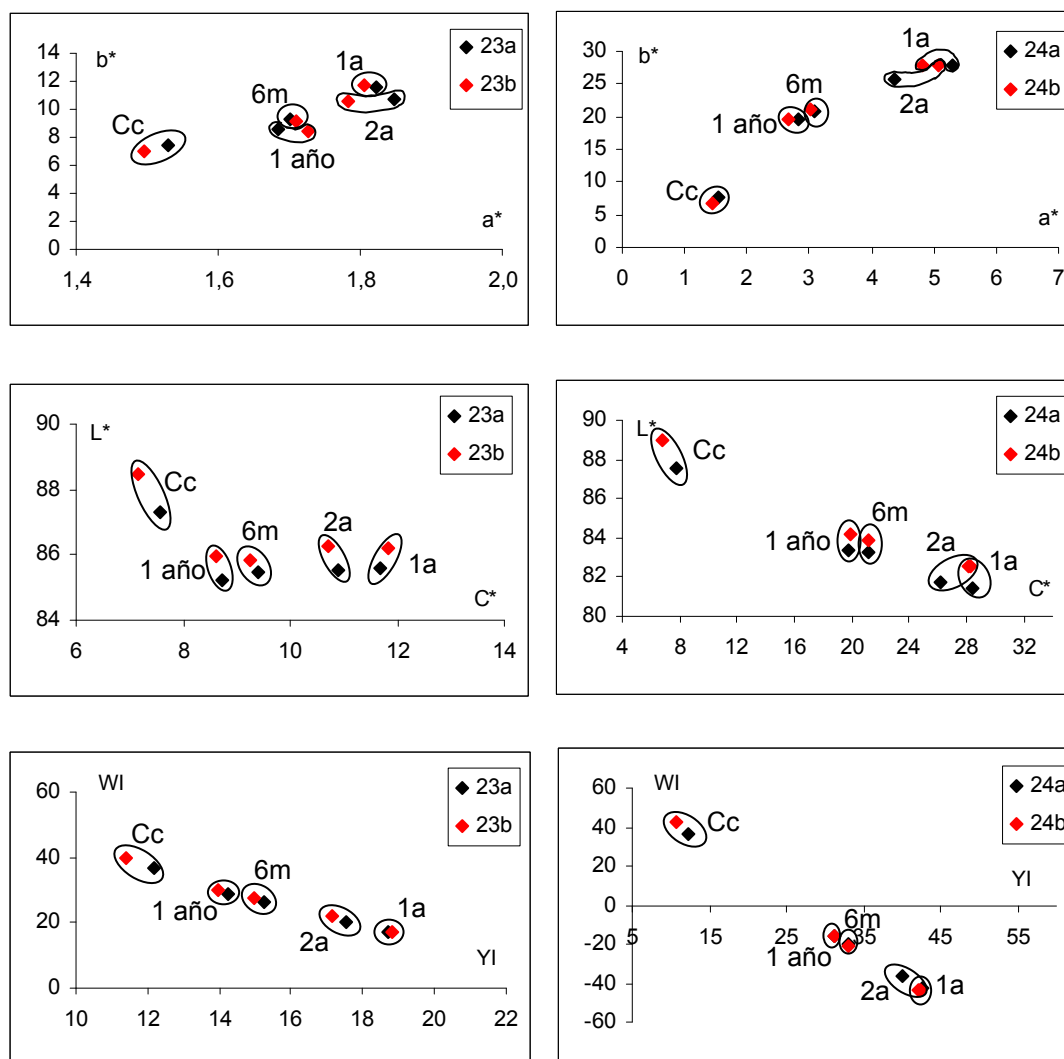


Fig. 252. Representación de los parámetros cromáticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ , WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 25 y 26



Fig. 253. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 25 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 26. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

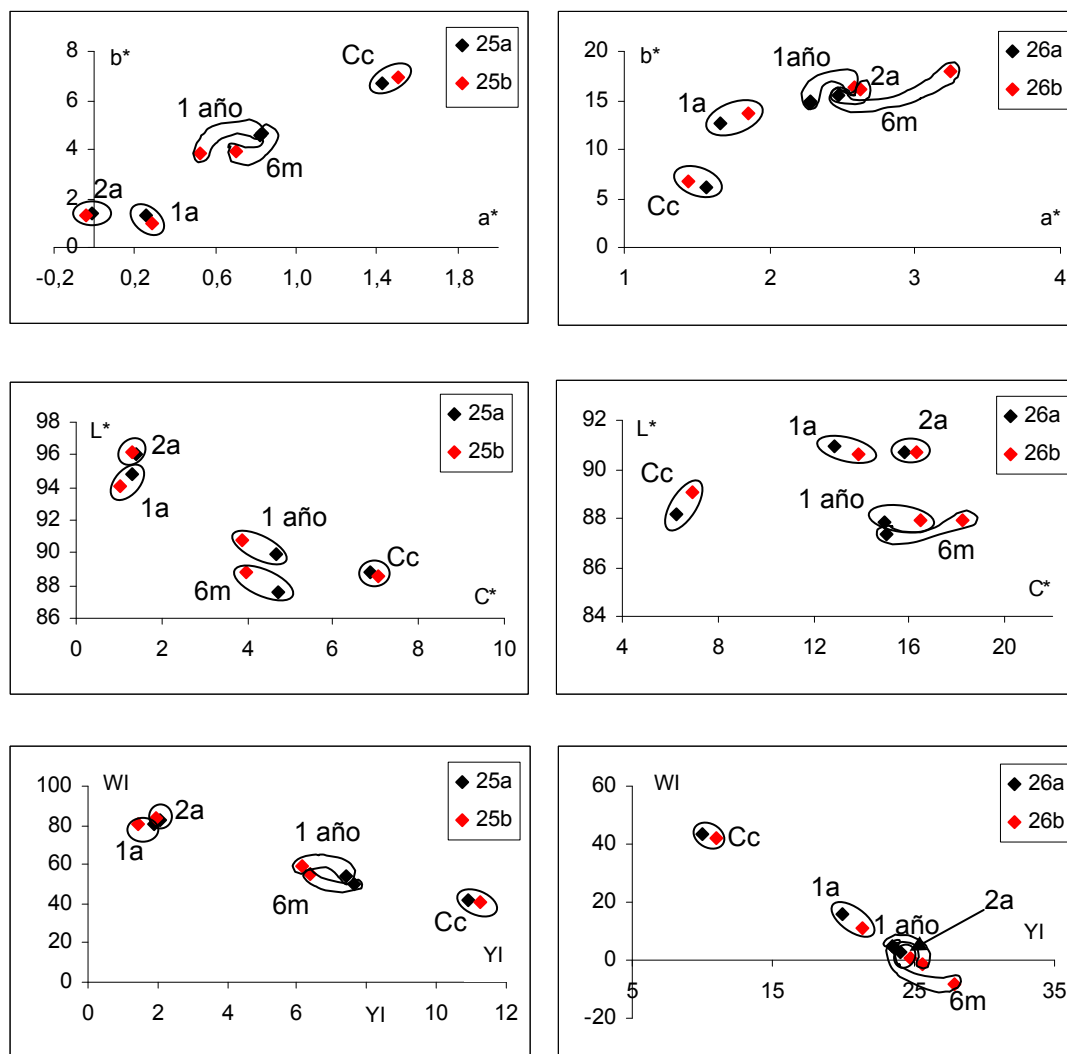


Fig. 254. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 27 y 28

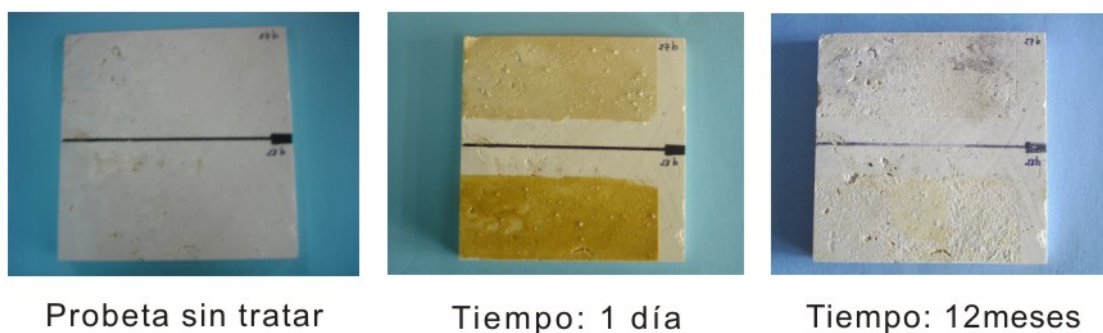


Fig. 255. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 27 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 28. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

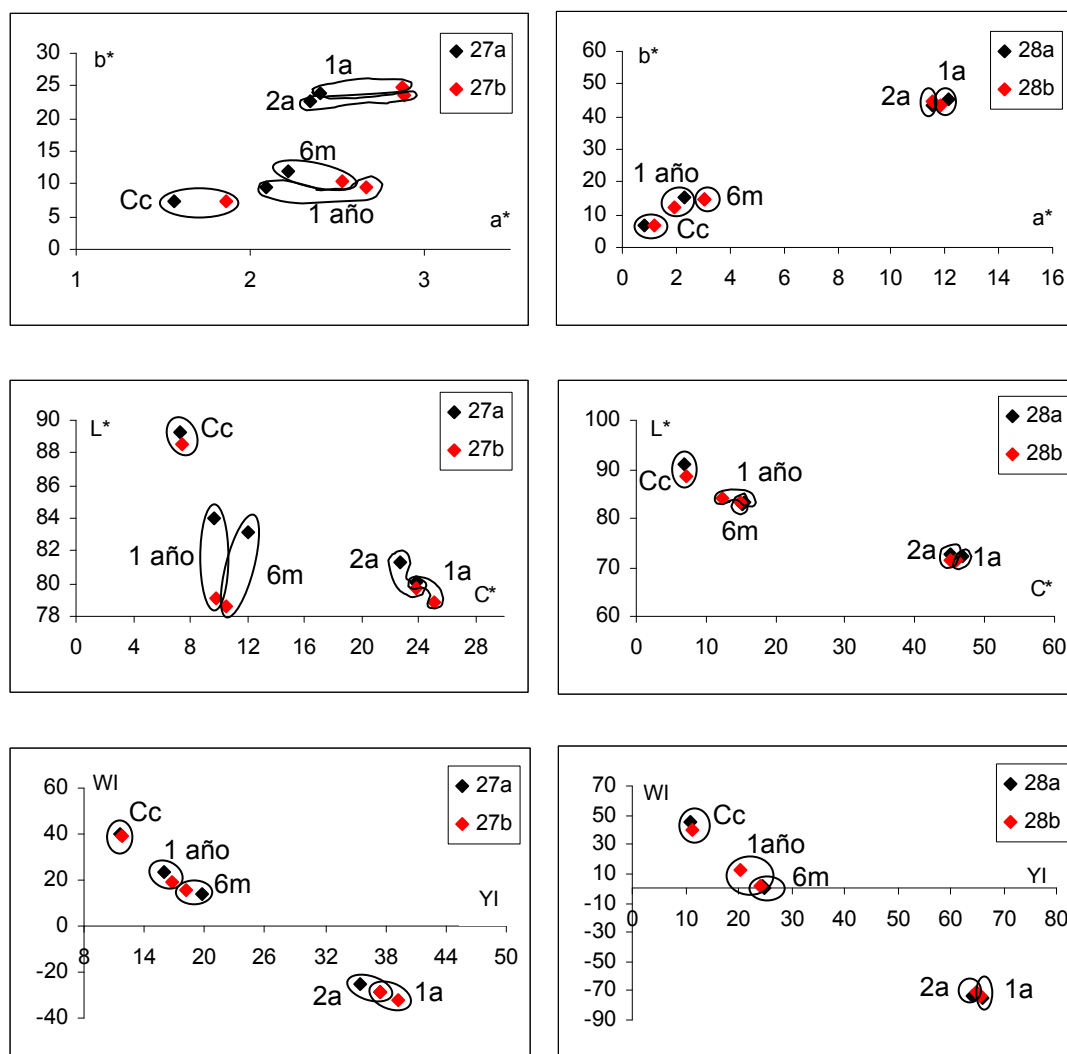


Fig. 256. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 29 y 30

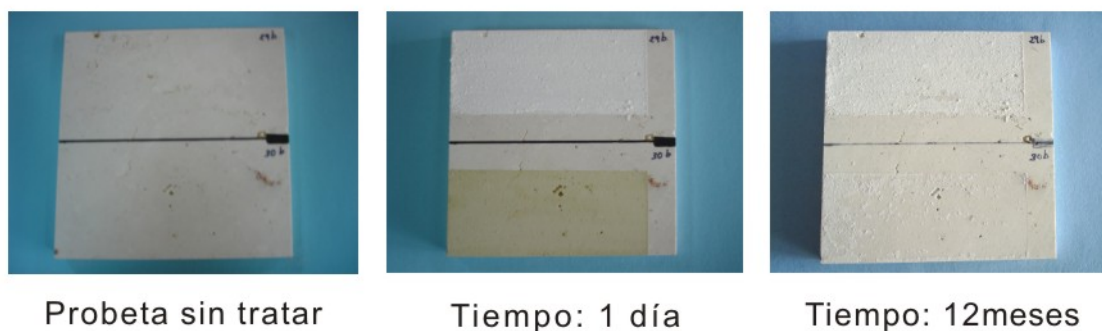


Fig. 257. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 29 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 30. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

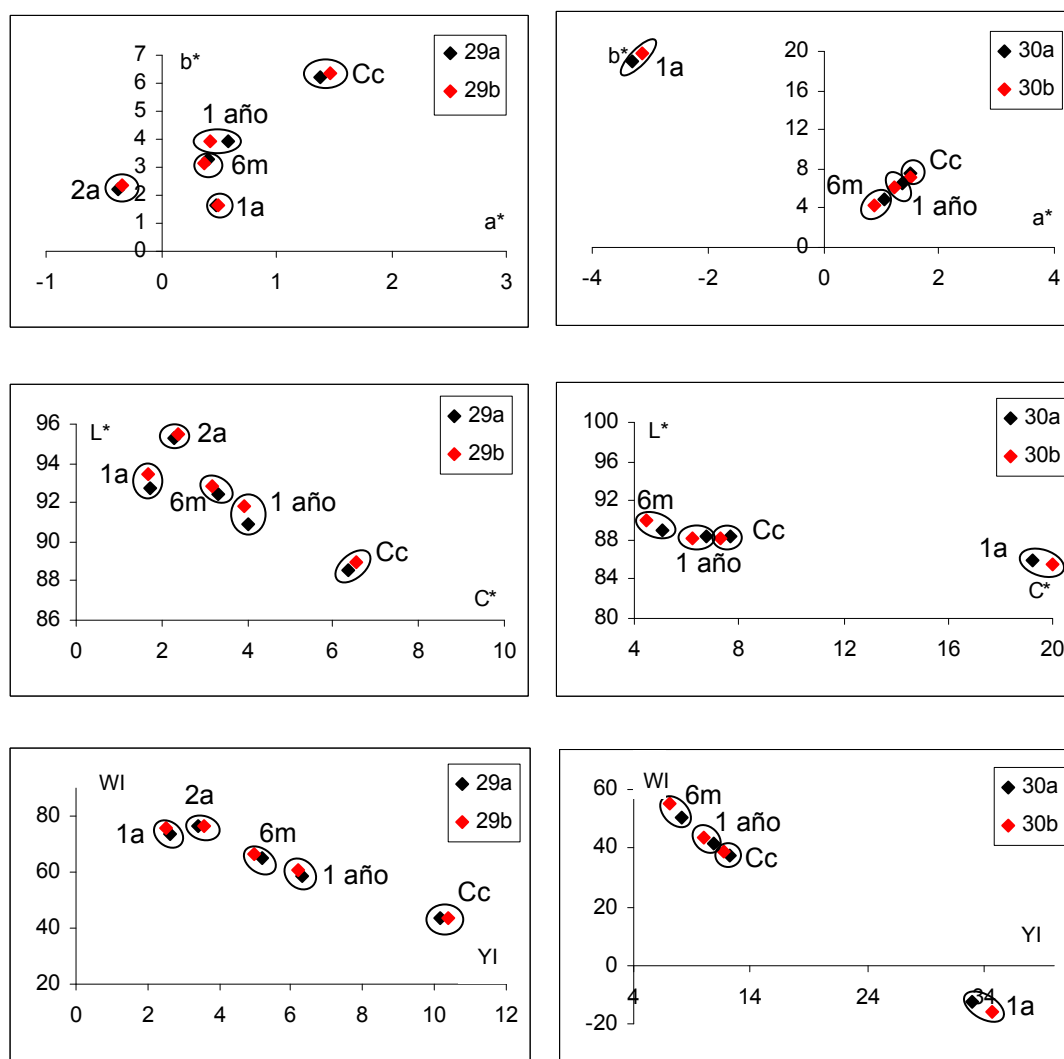


Fig. 258. Representación de los parámetros cromáticos (L\*, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLAS DE RECUBRIMIENTO 31 y 32

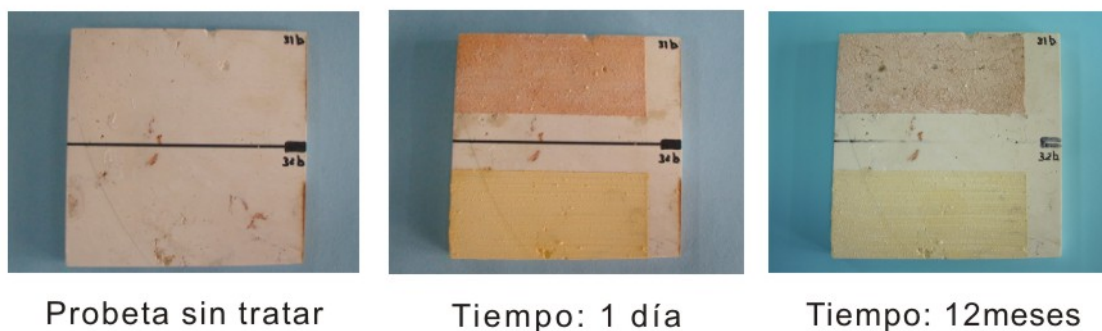


Fig. 259. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 31 y en la parte inferior la mezcla de recubrimiento 32. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

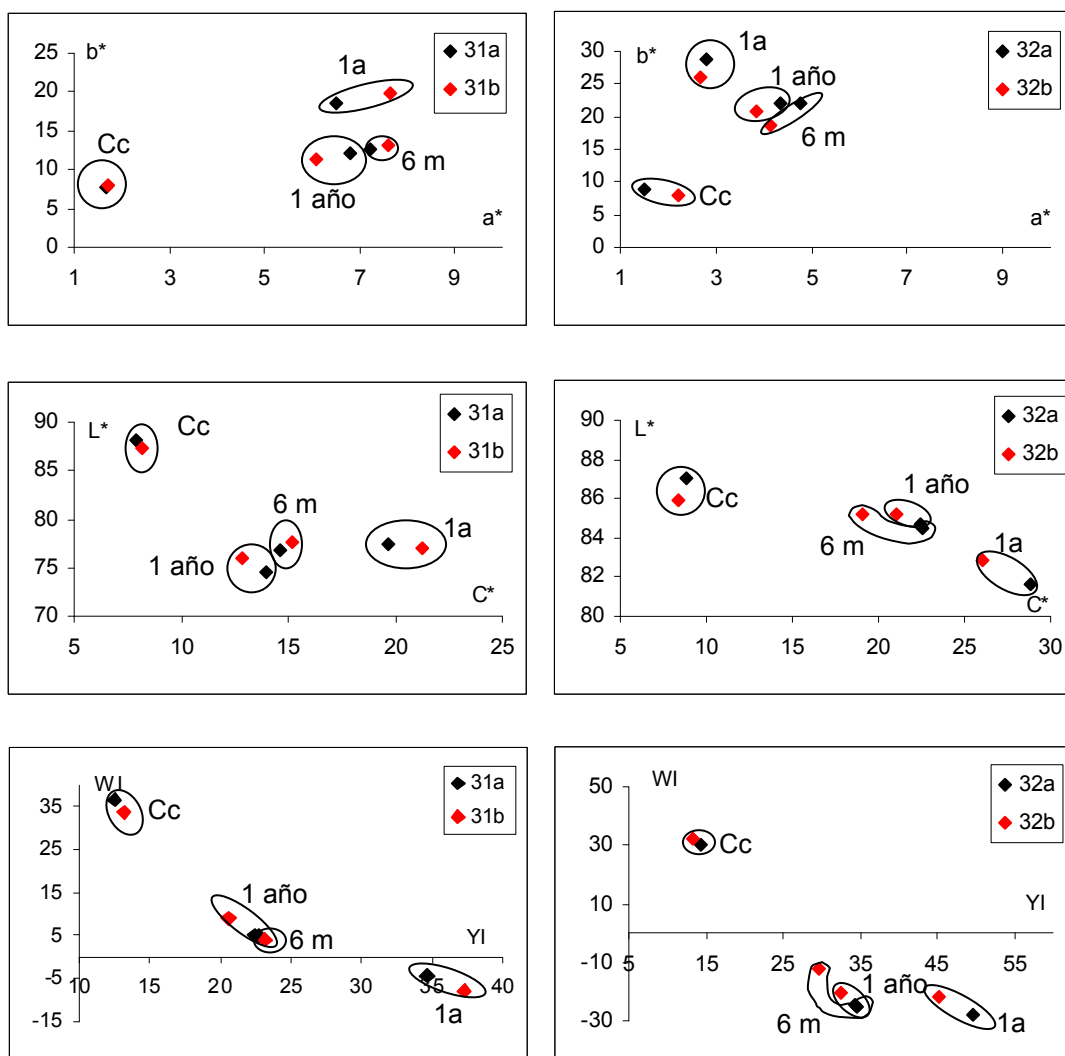


Fig. 260. Representación de los parámetros cromáticos (L, a\*, b\*, C\*, WI y YI).

## MEZCLA DE RECUBRIMIENTO 33

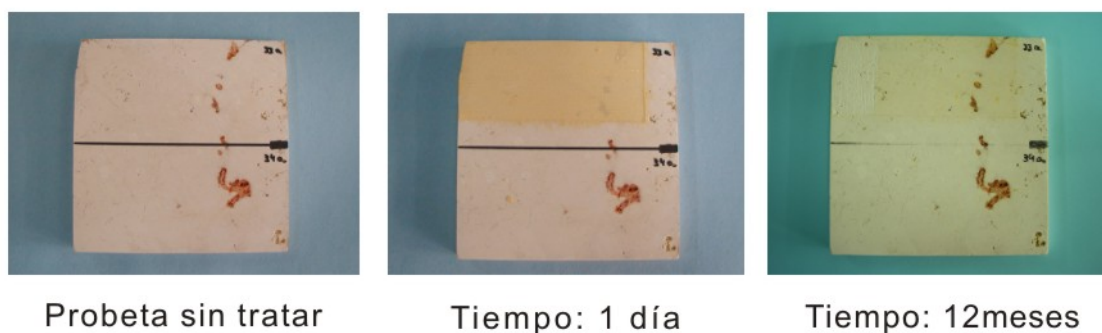


Fig. 261. Evolución de las probetas con el paso del tiempo. En la parte superior se observa la mezcla de recubrimiento 33 y en la parte inferior sin tratar 34. Dimensiones de probetas 12 cm<sup>2</sup>.

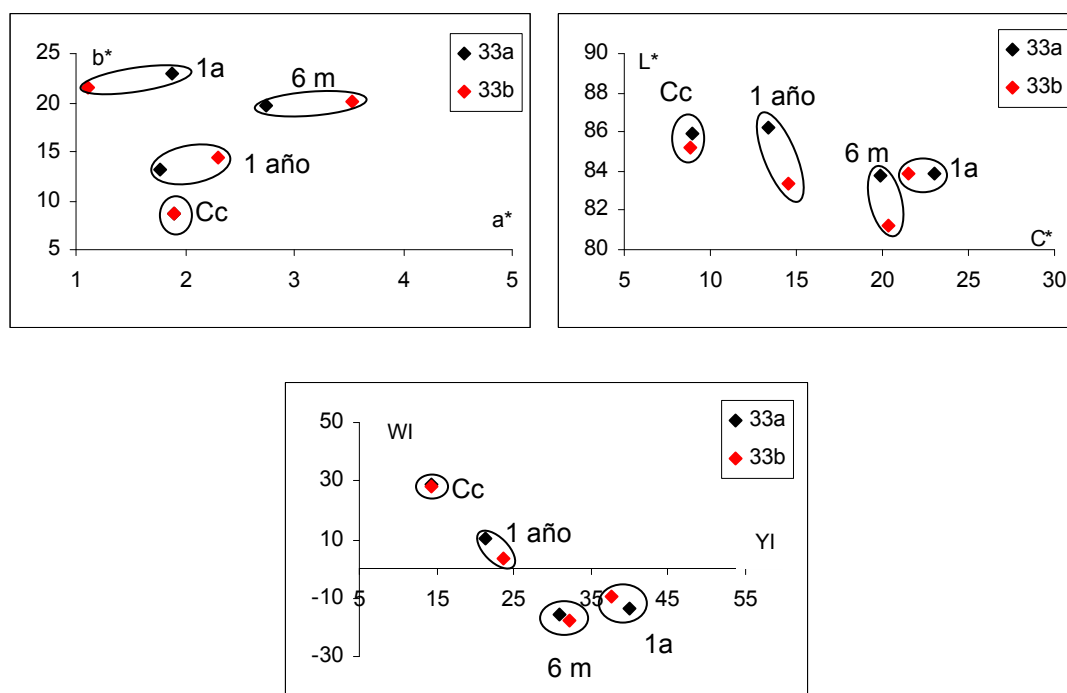


Fig. 262. Representación de los parámetros cromáticos ( $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $WI$  y  $YI$ ).

Sin embargo la evolución de las mezclas 3 y 6 es igual a la de las anteriores, al cabo de seis meses el índice de amarillo ya ha disminuido notablemente al haberse perdido parte de la capa cubriente y se aproxima más a los valores de la caliza. Al igual que las anteriores su adherencia al substrato es buena.



Las mezclas realizadas con leche maternizada presentan una evolución cromática parecida a las anteriores pero no tienen un acabado tan cubriente como éstas, su aspecto inicial no fue tan liso como las anteriores y su adherencia es menor, ya que al cabo de un año es más notable la pérdida de material. La mezcla 7 se caracteriza por tener el máximo valor de luminosidad y de índice de amarillo tras la primera aplicación y disminuir con la segunda. Sin embargo, con el paso del tiempo el color no sufre cambios significativos, con valores similares a los de la segunda aplicación. No obstante, en la mezcla 8, hay una evolución clara hacia la disminución de los parámetros  $a^*$ ,  $b^*$ , el croma y un aumento de la luminosidad y del índice de amarillo. Además esta mezcla presenta una clara pérdida de material al cabo de un año dejando expuestas áreas de la caliza original. En cuanto a la mezcla 9 a la que se le añadió pigmento, sigue una evolución parecida a las mezclas 3 y 6, con la diferencia de que se produce un aumento de la luminosidad con el tiempo (a los 6 meses y al año), pero no alcanza valores tan altos de índice de amarillo como éstas. No presenta la pérdida de material que se observa en la mezcla 8 pero el color en superficie tiene un aspecto parcheado con unas zonas más blancas y otras más amarillas.

De todas las mezclas en las que se incorporó leche, las realizadas con leche en polvo (10,11 y 12) fueron las que peor resultado dieron. La adherencia fue escasa y se produjo una rápida pérdida de material. Este hecho es más destacable sobre todo en la mezcla 11, donde la pérdida de material fue casi completa, lo cual se refleja en la similitud de los parámetros cromáticos de la caliza y los medidos al transcurrir un año, ya que lo que se estaba midiendo era de nuevo la caliza.

Las mezclas realizadas con pasta de cal, agua destilada y caseína láctica (13, 14 y 15) presentaron un acabado inicial en la forma de una superficie de aspecto muy liso y de poco espesor, y con un color muy parecido al de la caliza en las mezclas 13 y 14; hubo una ligera disminución de la luminosidad y un ligero aumento del croma y del índice de amarillo, pero se puede decir que ofrecían un acabado casi transparente. La mezcla 15, debido a la adición del pigmento, se diferenciaba de éstas por un aumento significativo del índice de amarillo. Con el tiempo no tuvieron un buen resultado, de hecho a los dos meses de su aplicación ya se apreciaba un cuarteado de la superficie de las muestras 13 y 14, como se puede apreciar en la figura 263. La mezcla 15, quizás debido a la presencia del pigmento, sufrió un proceso de deterioro más lento, pero al igual que las mezclas 13 y 14 acabó por desaparecer.

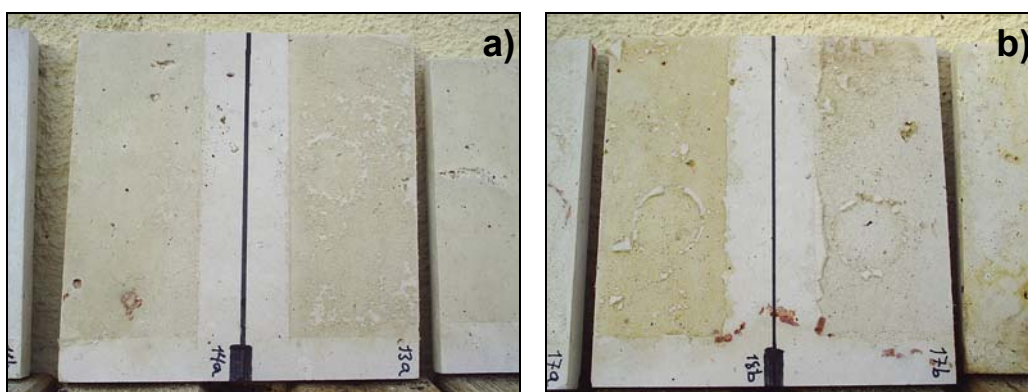


Fig. 263. Aspecto de las mezclas de recubrimiento 13a y 14a (a) y 17b y 18b (b) a los dos meses de su aplicación. Se aprecia el cuarteado de las mezclas de recubrimiento.

Exactamente lo mismo ocurre con las mezclas 16, 17 y 18, con la diferencia de que el cuarteado se produce al mismo tiempo en las mezclas sin pigmento y en la mezcla con pigmento, como se aprecia en la figura 263 b. En un principio las mezclas 16, 17 y 18 presentan un acabado homogéneo dando lugar a una superficie lisa de poco espesor; en todas aumentan ligeramente los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  con su aplicación, al igual que el croma y el índice de amarillo, al mismo tiempo que disminuye la luminosidad, aunque no excesivamente ya que se podrían describir como casi transparentes. Como es lógico, en la mezcla 18 estas diferencias cromáticas se ven acentuadas por la adición del pigmento. Pero, como se ha comentado anteriormente, con el paso del tiempo se pierde parcial o totalmente el recubrimiento creado sobre la caliza.

Las mezclas 19 y 20 realizadas con ácido oxálico 2-hidrato y agua destilada tampoco dieron buenos resultados. Al aplicar la mezcla 19, ésta no cubrió la superficie de forma homogénea, quedando agrupaciones de cristales en determinadas áreas. La mezcla 20 sí cubrió de la misma forma toda la superficie pero su acabado era rugoso. A los dos meses de su aplicación ya se había perdido prácticamente toda la mezcla de recubrimiento y es por ello por lo que los parámetros cromáticos al cabo de seis meses y un año son muy similares a los de la caliza original, aunque difieren un poco, sobre todo los de la mezcla 20, que a pesar de haber desaparecido produjo una ligera tinción en la caliza.

Las mezclas 21 y 22, que se diferencian de la 19 y 20 en el empleo de pasta de cal, proporcionaron mejores resultados. En el momento de su aplicación cubrieron toda la superficie con un acabado bastante rugoso. Al cabo del año todavía se conservaban,

aunque la mezcla 21 había tenido ligeras pérdidas de material, no de una forma continua sino en pequeños parches. Las características cromáticas de ambas mezclas se mantienen constantes con el paso del tiempo tras las dos aplicaciones. A pesar de observarse un valor medio semejante en la evolución del color de la muestra 22, en esta muestra, la que tiene el pigmento incorporado, se aprecian parches más blancos en algunas zonas.

Las mezclas 23 y 24, realizadas con di-Amonio Oxalato 1 hidrato y agua destilada, no proporcionaron un acabado homogéneo a la superficie, quedando una gran cantidad de cristales del producto que no se habían disuelto en el agua adheridos sobre la superficie de la probeta. Tras las aplicaciones aumentaron  $a^*$ ,  $b^*$ , la croma, el índice de amarillo y disminuyó la luminosidad. A los dos meses de exposición estos cristales se habían perdido por lo que la capa perdió todo su espesor. De hecho, en la mezcla 23 se diría, a la vista de la evolución de los parámetros cromáticos, que se perdió completamente. Sin embargo, la mezcla 24, con pigmento, a pesar de haber perdido su espesor superficial sí que aportó coloración a la caliza.

Al aplicar las mezclas 25 y 26, que se realizaron igual que la 23 y 24 pero con pasta de cal, los parámetros cromáticos en la mezcla 25 se comportan de forma distinta; así  $a^*$ ,  $b^*$  y la croma disminuyen y aumentan la luminosidad y el índice de blanco. Esto es debido a que la pasta de cal aporta una coloración blanca. Proporcionaron una superficie rugosa y cubriente pero poco adherente, que a los dos meses ya dejaba ver grandes parches con pérdida de material.

Las mezclas 27 y 28, elaboradas con pasta de cal, agua destilada y cola de huesos de animal tuvieron, al contrario que todas las anteriores, una adherencia excesiva; esto hizo que tras la segunda aplicación, que como se ve en la figura 255 proporcionó un acabado homogéneo de escaso espesor y liso, y en un breve espacio de tiempo se empezará a cuartear la superficie. Pero no se cuarteó como en las muestras 13, 14, 17 o 18, sino que al ser su adherencia tan fuerte arrancó parte del material pétreo. Esto es debido a que se uso un exceso de cola de huesos de animal y a que ésta no fue hidratada previamente, sino que se hidrató al mismo tiempo que se calentó. A los 2 meses, la superficie se encontraba muy cuarteada como se aprecia en la figura 264. Posteriormente se acabaría perdiendo esta capa para mostrar la caliza original, por lo que los parámetros cromáticos al cabo de un año son similares a los de la caliza, con la excepción de la luminosidad de

la mezcla 27 que es menor. Esto podría ser debido al aumento de la rugosidad producido en la superficie de la caliza.

La mezcla 29, que se realizó con la finalidad de comparar la mezcla 1 con una mezcla en la que la proporción de pasta de cal fuera mayor con respecto a la leche, ha mostrado unas características y evolución cromáticas parecidas a la muestra 1, e incluso el acabado inicial fue similar, pero ha resultado tener una adherencia más baja, lo que induce a pensar que es la cantidad de leche la que influye en la capacidad adherente de la mezcla.



Fig. 264. Aspecto de las mezclas de recubrimiento 27a y 28a a los dos meses de su aplicación. Se aprecia el cuarteado de las mezclas de recubrimiento y la ruptura superficial que ha producido en la caliza aumentando su rugosidad.

La mezcla 30, realizada con pasta de cal, leche de cabra y sangre, produjo un acabado muy cubriente, liso y homogéneo, aunque al aplicarla se observaba un ligero color verde como corrobora el descenso del parámetro cromático  $a^*$ . Este color verde es debido a la reducción que se produce en el hierro de la sangre al ponerse en contacto con un álcali como es la cal. Sin embargo, en cuanto la probeta fue expuesta al aire, este color se tornó blanco. Esta mezcla no resultó ser muy efectiva debido a su escasa adherencia, desapareciendo por completo. Las mezclas 31-33 también dieron lugar a acabados cubrientes, y en el caso de las muestras 32 y 33 el acabado fue liso y homogéneo, pero mientras que la evolución de las muestras 31 y 32 fue buena, en la muestra 33 se observó una pérdida clara del color inicial de la aplicación.

En cuanto a la caracterización mineralógica, ésta se realizó a los seis meses. No se efectuó en las muestras 13, 14, 19 y 23 por haberse perdido el material a analizar. En las muestras 1, 3, 6-12, 16-18, 27-30 y 32 el único mineral encontrado fue la calcita (Fig. 265a). En las muestras 2, 4, 5, 15 y 24 (Fig. 265b) se encontró como mineral mayoritario la calcita, pero se detectó la presencia de otros minerales como la portlandita, en las muestras 2 y 4 e hidroxiapatito en la muestra 2. En la muestra 5 se encontró cuarzo, y en la muestra 15 anhídrita, lo que puede ser atribuible a una posible contaminación (partículas de polvo transportado por el viento). En la muestra 24 se encontró algo de weddellita. En las muestras 20, 21, 22, 25 y 26 (Fig. 265c) se

encontraron, además de calcita, los oxalatos cálcicos: weddellita y whewellita. La wedellita se encontró más abundantemente en las muestras 20, 25 y 26, mientras que la whewellita fue más abundante en las muestras 21 y 22. En la muestra 31 se determinó la presencia de yeso, de componentes del polvo de ladrillo -cuarzo, cristobalita y feldespato potásico- y calcita, mientras que en la muestra 33 se encontró calcita, anhidrita y algo de yeso.

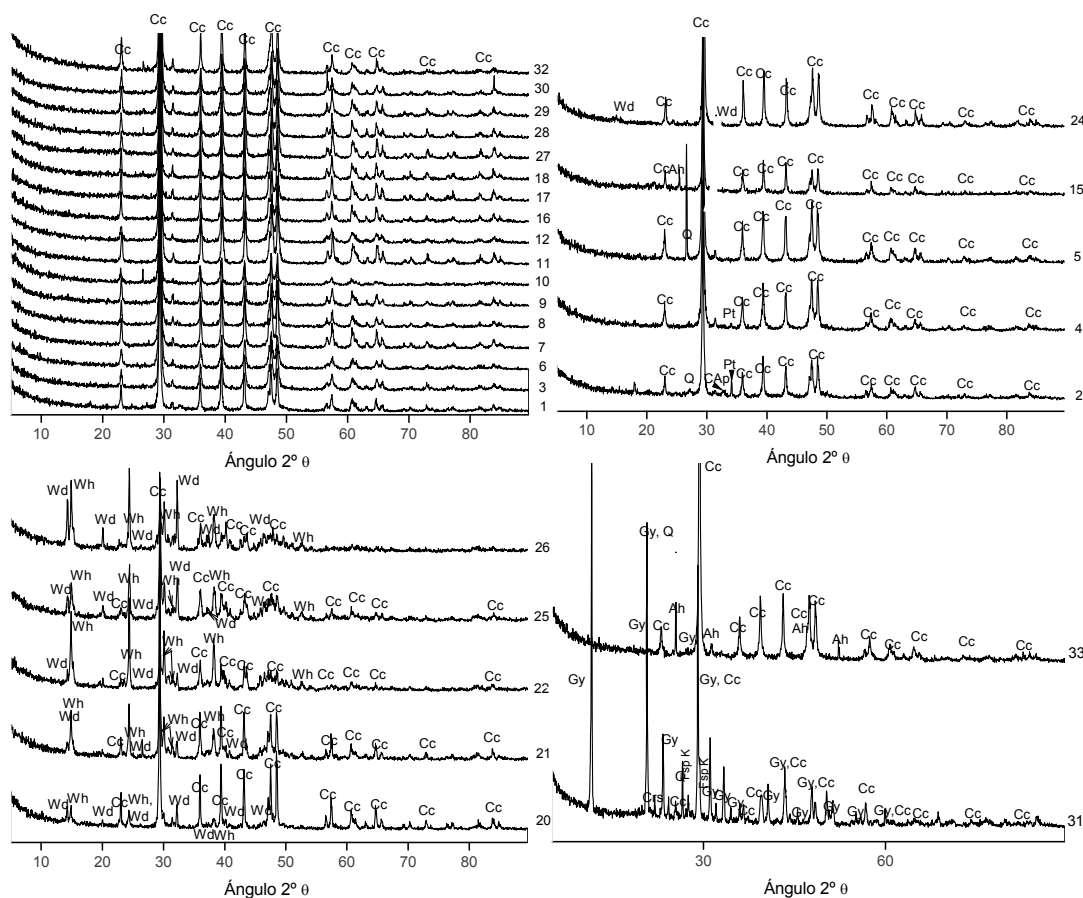


Fig. 265. Espectros de difracción de rayos X obtenidos de las distintas mezclas de recubrimiento realizadas.

## 5.2.2 Evaluación de su efectividad y durabilidad

Para la caracterización de la efectividad y durabilidad de las mezclas de recubrimiento, además de tener en cuenta las características observadas a simple vista como la pérdida de material detalladas en el capítulo 5.2.1, se utilizaron los ensayos del ángulo de contacto dinámico y de la absorción de la gota de agua explicados en el capítulo 5.1.4.

En la tabla 84 se recogen los resultados del ángulo de contacto de avance y de retroceso para las probetas sin tratar y para las probetas una vez impregnadas con las mezclas de recubrimiento (al cabo de un día de su aplicación).

Tabla 84. Tabla en la que se muestran los valores de los ángulos de contacto de avance y de retroceso tanto de las muestras sin tratar como de las muestras tratadas con las mezclas de recubrimiento.

| Probetas sin tratar |                  |                     | Con mezcla de recubrimiento |                  |                     |
|---------------------|------------------|---------------------|-----------------------------|------------------|---------------------|
| Probeta             | Ángulo de avance | Ángulo de retroceso | Probeta                     | Ángulo de avance | Ángulo de retroceso |
| 01                  | 72,5             | 58,9                | 01                          | 77,9             | 57,1                |
| 02                  | 72,0             | 66,8                | 02                          | 84,6             | 52,2                |
| 03                  | 72,9             | 62,0                | 03                          | 92,7             | 67,9                |
| 04                  | 65,2             | 55,7                | 04                          | 82,0             | 54,5                |
| 05                  | 70,0             | 54,4                | 05                          | 59,1             | 41,4                |
| 06                  | 72,2             | 59,7                | 06                          | 76,8             | 49,9                |
| 07                  | 64,4             | 45,7                | 07                          | 49,1             | 50,2                |
| 08                  | 76,1             | 62,5                | 08                          | 76,7             | 55,8                |
| 09                  | 77,2             | 61,8                | 09                          | 81,3             | 55,6                |
| 10                  | 71,7             | 61,8                | 10                          | 66,6             | 56,1                |
| 11                  | 66,5             | 54,7                | 11                          | 73,9             | 41,2                |
| 12                  | 73,1             | 62,7                | 12                          | 86,1             | 60,8                |
| 13                  | 69,8             | 56,4                | 13                          | 84,5             | 52,2                |
| 14                  | 78,4             | 55,3                | 14                          | 86,8             | 50,0                |
| 15                  | 75,3             | 60,1                | 15                          | 82,4             | 45,8                |
| 16                  | 72,2             | 61,9                | 16                          | 89,0             | 63,0                |
| 17                  | 69,0             | 54,4                | 17                          | 86,9             | 63,7                |
| 18                  | 81,6             | 62,1                | 18                          | 94,6             | 60,9                |
| 19                  | 70,9             | 58,6                | 19                          | 48,1             | 55,5                |
| 20                  | 76,4             | 55,3                | 20                          | 55,5             | 61,0                |
| 21                  | 74,3             | 61,2                | 21                          | 55,0             | 58,7                |
| 22                  | 67,9             | 50,8                | 22                          | 50,8             | 53,8                |
| 23                  | 72,5             | 55,6                | 23                          | 50,8             | 52,7                |
| 24                  | 70,3             | 60,9                | 24                          | 58,4             | 59,7                |
| 25                  | 76,3             | 59,0                | 25                          | 36,1             | 60,1                |
| 26                  | 73,1             | 55,7                | 26                          | 41,5             | 61,5                |
| 27                  | 72,6             | 51,0                | 27                          | 70,1             | 32,1                |
| 28                  | 73,2             | 64,8                | 28                          | 67,2             | 56,8                |
| 29                  | 71,9             | 55,0                | 29                          | 58,6             | 39,6                |
| 30                  | 80,4             | 65,7                | 30                          | 80,6             | 63,1                |
| 31                  | 74,3             | 61,4                | 31                          | 97,4             | 62,1                |
| 32                  | 75,8             | 57,6                | 32                          | 95,5             | 49,9                |
| 33                  | 80,5             | 62,2                | 33                          | 82,5             | 54,8                |

Las mezclas de recubrimiento 5, 7, 10 y 19 a 29 no confirieron mayor hidrorrepelencia a las probetas sino que al contrario resultaron ser más hidrofílicas. En la muestra 7 se produjo pérdida de pátina al manipular la probeta y en las muestras 19 a 26 hubo pérdida de material al ponerse en contacto con el agua. En las demás muestras se produce un aumento del ángulo de contacto de avance. Las muestras que registran un aumento del ángulo de avance más significativo son las muestras 2, 3, 4, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 31 y 32. En la mayoría de las muestras el ángulo de retroceso desciende con las excepciones de las muestras 3, 4, 16, 17 y 31. Estas muestras, como se ha visto antes, coinciden con las que han presentado un ángulo de avance más significativo, de modo que podrían establecerse como las mezclas de recubrimiento que han aportado un mayor grado de hidrorrepelencia, sin por esto desestimar aquellas en las que el ángulo de avance ha tenido un aumento significativo, aunque el ángulo de retroceso haya sufrido un descenso mínimo. Se puede observar que en las mezclas realizadas con los distintos tipos de leche, el ángulo de avance es mayor en aquellas en las que se incorporó aceite de linaza y ocre (3, 6, 9, 12). Es destacable que la mezcla 31 basada en los escritos de **Cenino Cennini (1437, 1933)** ha sido la que ha conferido mayor hidrorrepelencia.

Para poder determinar la evolución de las características de las mezclas de recubrimiento se utilizó el ensayo de la absorción de la gota de agua, ya que pudiera ocurrir que, por ejemplo, al principio las mezclas demostraran tener muy buenas propiedades -como las mezclas 16 y 17- pero que éstas no fueran durables, pues como se mencionaba en el capítulo 5.2.1, al cabo de un tiempo relativamente corto estas mezclas habían desaparecido. Los resultados del ensayo de absorción de la gota de agua se muestran en la tabla 85. Hay que recordar que este ensayo está diseñado para sustancias comerciales de las cuales son conocidas sus propiedades hidrorrepelentes. En este estudio se estaban caracterizando sustancias de las que no se sabían de antemano sus propiedades de ahí que no haya de extrañar que se obtengan valores de hasta 500 % ya que la mezcla de recubrimiento utilizada resultó mucho más absorbente que la piedra con la que se está comparando. Las muestras realizadas con pasta de cal y leche maternizada (7-9), con pasta de cal y leche en polvo (10-12), ácido oxálico más pasta de cal y amonio oxalato (21-26), así como la muestra 33 realizada con yeso fueron las que peores resultados obtuvieron ya que a los 15 días presentaban una absorción de agua mayor que la probeta sin tratar. Esta tendencia fue en aumento para todas las



muestras mencionadas, con algunas excepciones, así, en algunas el efecto disminuyó a los seis meses o al año, pero no fue debido a la adquisición de una mayor hidrorrepelencia sino a que ya, en el momento de medida, se había perdido parte de la mezcla de recubrimiento, acusándose así el efecto de la caliza. El resto de muestras presentan valores de absorción de agua bajos que van aumentando con el transcurrir del tiempo, a excepción de las muestras 2a, 5a, 14a, 18a, 27b y 28b que al cabo del año sufren disminuciones. Esto puede ser explicado por pérdida de material y/o por las múltiples variables que influyen en este ensayo.

Tabla 85. Resultados del ensayo de la gota de agua efectuado sobre las mezclas de recubrimiento a los 15 días después de su aplicación, a los seis meses y al año.

| Mezcla de recubrimiento | Absorción gota de agua (WA) |         |        |
|-------------------------|-----------------------------|---------|--------|
|                         | 15 días                     | 6 meses | 1 año  |
| 1a                      | 92,0                        | 273,2   | 515,6  |
| 1b                      | 7,7                         | 119,8   | 388,0  |
| 2a                      | 6,4                         | 129,0   | 70,6   |
| 2b                      | 1,5                         | 39,6    | 74,4   |
| 3a                      | 41,9                        | 352,6   | 769,1  |
| 3b                      | 0,3                         | 5,5     | 28,7   |
| 4a                      | 48,9                        | 347,3   | 526,7  |
| 4b                      | 26,6                        | 246,4   | 420,5  |
| 5a                      | 65,3                        | 1812,9  | 1110,4 |
| 5b                      | 3,6                         | 46,4    | 70,8   |
| 6a                      | 65,3                        | 260,9   | 1102,2 |
| 6b                      | 3,8                         | 27,9    | 48,4   |
| 7a                      | 21,7                        | 43,8    | 139,1  |
| 7b                      | 110,0                       | 532,3   | 3442,4 |
| 8a                      | 31,9                        | 208,7   | 253,0  |
| 8b                      | 105,0                       | 471,5   | 1297,4 |
| 9a                      | 157,0                       | 542,9   | 790,7  |
| 9b                      | 92,3                        | 176,8   | 260,4  |
| 10a                     | 93,9                        | 123,6   | 394,8  |
| 10b                     | 162,1                       | 1740,1  | 999,4  |
| 11a                     | 207,2                       | 574,8   | 170,6  |
| 11b                     | 224,8                       | 1552,3  | 755,1  |
| 12a                     | 179,4                       | 573,1   | 253,6  |
| 12b                     | 100,8                       | 592,4   | 381,2  |
| 13a                     | 40,0                        | 227,1   | 289,4  |
| 13b                     | 2,5                         | 23,7    | 45,0   |
| 14a                     | 36,0                        | 1312,8  | 689,3  |
| 14b                     | 4,4                         | 25,9    | 36,5   |
| 15a                     | 53,6                        | 1392,3  | 1593,1 |
| 15b                     | 15,3                        | 350,2   | 503,0  |
| 16a                     | 49,9                        | 125,9   | 232,7  |
| 16b                     | 24,7                        | 238,3   | 906,7  |
| 17a                     | 39,1                        | 242,7   | 256,6  |

| Mezcla de recubrimiento | Absorción gota de agua (WA) |         |        |
|-------------------------|-----------------------------|---------|--------|
|                         | 15 días                     | 6 meses | 1 año  |
| 17b                     | 66,7                        | 157,3   | 540,0  |
| 18a                     | 2,7                         | 23,9    | 20,4   |
| 18b                     | 69,9                        | 164,4   | 384,2  |
| 19a                     | 16,1                        | 20,0    | 88,7   |
| 19b                     | 15,5                        | 16,1    | 32,7   |
| 20a                     | 79,3                        | 14,3    | 30,4   |
| 20b                     | 33,2                        | 14,8    | 49,6   |
| 21a                     | 111,2                       | 96,5    | 217,7  |
| 21b                     | 2484,0                      | 505,5   | 3652,6 |
| 22a                     | 297,1                       | 87,0    | 176,5  |
| 22b                     | 932,9                       | 124,3   | 882,5  |
| 23a                     | 10727,6                     | 229,3   | 1209,9 |
| 23b                     | 1013,4                      | 212,1   | 1136,0 |
| 24a                     | 1449,9                      | 259,5   | 327,0  |
| 24b                     | 499,0                       | 340,7   | 716,1  |
| 25a                     | 2531,5                      | 213,8   | 664,6  |
| 25b                     | 361,4                       | 40,6    | 43,3   |
| 26a                     | 134,8                       | 67,7    | 127,9  |
| 26b                     | 710,7                       | 556,8   | 2556,3 |
| 27a                     | 43,8                        | 135,7   | 209,7  |
| 27b                     | 13,0                        | 822,5   | 245,0  |
| 28a                     | 7,2                         | 190,5   | 527,9  |
| 28b                     | 2,5                         | 144,1   | 117,3  |
| 29a                     | 37,5                        | 355,3   | 1142,4 |
| 29b                     | 54,6                        | 423,1   | 720,1  |
| 30a                     | 67,6                        | 260,1   | 404,5  |
| 30b                     | 43,3                        | 254,4   | 269,0  |
| 31a                     | 13,2                        | 2,5     | 96,6   |
| 31b                     | 65,9                        | 57,4    | 40,9   |
| 32a                     | 8,5                         | 11,1    | 2354,9 |
| 32b                     | 82,8                        | 181,2   | 182,4  |
| 33a                     | 141,0                       | 40,4    | 92,7   |
| 33b                     | 47,0                        | 24,5    | 661,4  |

A pesar de estas variables (altura desde la cual se deja caer la gota, cantidad de agua, ángulo de caída, cambios en la temperatura y humedad, horizontalidad de las probetas, etc.) este ensayo sí es válido para hacer estimaciones a groso modo. Así de las muestras que presentaron mejor comportamiento, presentaron valores de absorción de la gota de agua menores a los de la probeta original las probetas: 2a, 2b, 3b, 5b, 6b, 13b, 14b, 18a, 19a, 19b, 20a, 20b, 31a, 31b. De estos queda descartada la muestra 2a porque, como se ha indicado anteriormente, a los seis meses presentaba una absorción mayor. Es destacable que en la muestra 31 ambas probetas han obtenido buenos resultados.

Con todos los resultados obtenidos se elaboró una tabla (tabla 86) en la que se observan de forma sintetizada las mejores y peores características de cada mezcla de recubrimiento.

Tabla 86. Evaluación de las mezclas de recubrimiento en función de su estética, efectividad y durabilidad.

| Mezcla | Estética      |       |         | Efectividad        |                        | Durabilidad |            |                      |
|--------|---------------|-------|---------|--------------------|------------------------|-------------|------------|----------------------|
|        | Recubrimiento | Color | Textura | Ángulo de contacto | Gota de agua (15 días) | Color       | Adherencia | Gota de agua (1 año) |
| 1      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 2      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 3      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 4      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 5      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 6      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 7      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 8      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 9      |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 10     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 11     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 12     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 13     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 14     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 15     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 16     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 17     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 18     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 19     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 20     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 21     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 22     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 23     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 24     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 25     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 26     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 27     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 28     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 29     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 30     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 31     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 32     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |
| 33     |               |       |         |                    |                        |             |            |                      |

### 5.2.3 Caracterización específica de las preparaciones seleccionadas.

En función de su aspecto, efectividad y durabilidad (Tabla 86) se seleccionó un número limitado de muestras de las que se realizó una caracterización más detallada. Había mezclas que aunque no presentaban buenos resultados en cuanto a la absorción de agua se refiere, sí presentaban un acabado cubriente y homogéneo como son las muestras 9, 12, 22 y 24. Hubo muestras que no se seleccionaron, como la 2, pese a haber obtenido buenos resultados en cuanto a su durabilidad por haber sufrido un accidente durante su exposición a la intemperie (se cayeron durante una tormenta sobre las sujeciones de madera) que les llevó a desarrollar colonización orgánica que no se hubiera producido de no ser por este incidente. Para poder evaluar este tipo de mezcla se eligió la muestra 3 (aunque los resultados de la gota de agua no fueran del todo óptimos), por ser igual que la 2 pero con pigmento y porque además presentaba un ángulo de contacto dinámico mayor. Igualmente, de las muestras 21 y 22 se decidió caracterizar únicamente la que incluían el pigmento. Además la muestra 22 presentaba una mejor adherencia. Finalmente y teniendo en cuenta otros detalles como la estética se seleccionaron las siguientes mezclas:

- 3. Pasta de cal + leche de cabra + aceite de linaza + ocre
- 4. Pasta de cal + leche de oveja
- 6. Pasta de cal + leche de oveja + aceite de linaza + ocre
- 9. Pasta de cal + leche maternizada en polvo + aceite de linaza + ocre
- 12. Pasta de cal + leche en polvo + aceite de linaza + ocre
- 22. Ácido Oxálico 2-hidrato + pasta de cal + agua destilada + ocre
- 24. di-Amonio Oxalato 1 hidrato + agua destilada + ocre
- 29. Pasta de cal + leche de cabra
- 31. Basada en Cennino Cennini (1437, 1933)

A continuación se exponen las características de estas mezclas de recubrimiento determinadas mediante microscopía óptica de luz transmitida, microscopía de fluorescencia y microscopía electrónica.

La mezcla 3 a base de pasta de cal, leche de cabra, aceite de linaza y ocre presenta un aspecto parecido, al ser examinada con el microscopio óptico, a algunas de las pátinas caracterizadas en la primera parte de la tesis, como las de Hortigüela. Igualmente sucede con otras muestras que se caracterizarán más adelante como la muestra 9. El espesor de la mezcla 3, es de 80  $\mu\text{m}$ . En algunas áreas presenta cierta pérdida de material (Fig. 266 a) aunque por lo general se muestra como un recubrimiento bastante continuo. Se distinguen dos capas correspondientes a las dos aplicaciones que se realizaron (Fig. 266 b), cada una con un espesor de 40  $\mu\text{m}$ . En la capa en contacto con el substrato se observan zonas con pérdidas de material. También pueden ser burbujas de aire atrapadas al aplicar la segunda capa. El contacto con el substrato es neto. Las imágenes de microscopía de fluorescencia<sup>11</sup> muestran la mayor porosidad de estas capas en comparación con el substrato. Además en ellas no se aprecia fisura alguna.

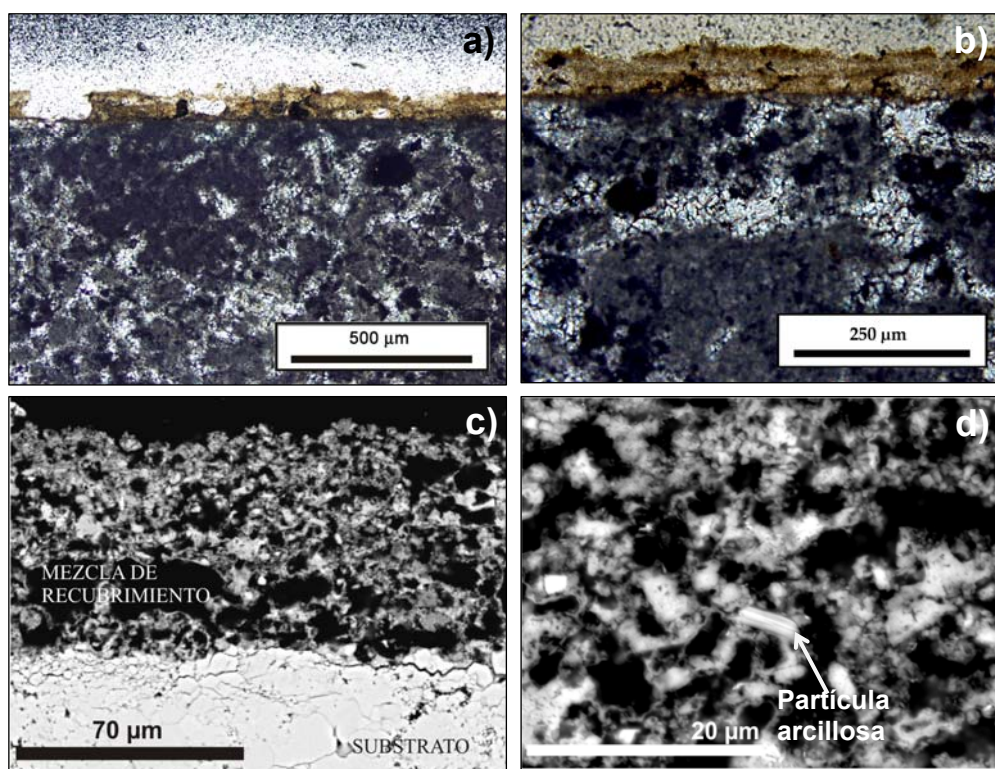


Fig. 266. Imágenes con nícoles paralelos de la mezcla de recubrimiento 3. a) Se observa el recubrimiento de la piedra y la pérdida parcial de material; b) se observan las dos capas que conforman el recubrimiento; c) y d) imágenes SEM-BSE de una lámina delgada de la mezcla 3, en a) se aprecia el contacto con el substrato y la porosidad de la misma; b) detalle de la textura de la mezcla 3, se aprecia una partícula arcillosa procedente del pigmento ocre.

<sup>11</sup> En esta ocasión y en otras descripciones la necesidad de acotar la longitud de la tesis hizo que se desestimara el mostrar algunas imágenes, en este caso las tomadas con microscopía de fluorescencia.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observa cómo existe una abundante porosidad que está acentuada en el contacto con el sustrato (Fig. 266 c). También se observa que la mezcla de recubrimiento tiene una textura muy heterogénea (Fig. 266 d). A pesar de esta heterogeneidad, los análisis elementales en distintos puntos de esta masa sólo dieron como resultado la presencia de C, O y Ca lo cual es coincidente con su mineralogía (calcita). La cantidad de C es excesivamente alta lo que puede ser indicativo de la presencia de materia orgánica, como la leche que se añadió a la mezcla. Solo hubo un resultado distinto al analizar ciertas partículas láminares (Fig. 266 d) donde los elementos encontrados fueron C, O, Mg, Al, Si, Ca y Fe, atribuibles a las arcillas y óxidos de Fe constituyentes del ocre utilizado como pigmento.

La mezcla 4 elaborada a partir de pasta de cal y leche de oveja, al igual que la anterior, presenta un aspecto similar, al ser examinada con el microscopio óptico, a las pátinas caracterizadas en la primera parte, como pueden ser algunas de la muestras de Lerma o del Monasterio de Santa María de la Vid.

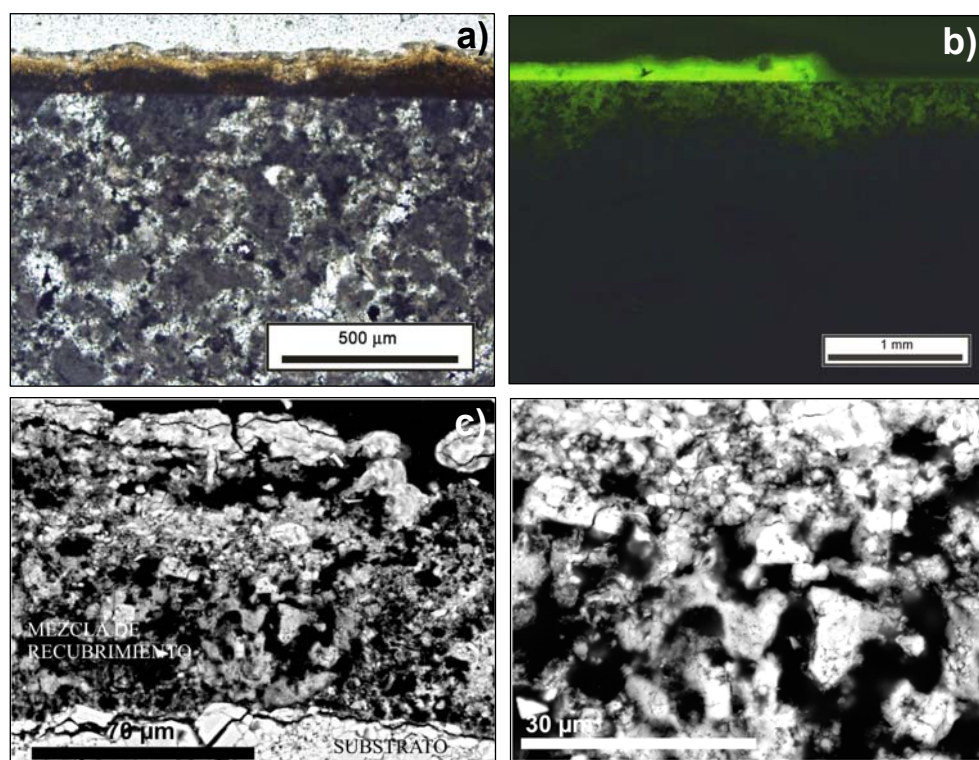


Fig. 267. a) Imagen con nículos paralelos en la que se observan las dos capas a que ha dado lugar la mezcla de recubrimiento 4; b) imagen tomada con del microscopio de fluorescencia en la que se aprecia la alta porosidad de la mezcla de recubrimiento 4. También se observa cierta porosidad en la zona del sustrato en contacto con está capa; c y d) imágenes SEM-BSE de una lámina delgada de la mezcla 4; a) se aprecia el contacto con el sustrato y cómo la capa exterior tiene un aspecto más homogéneo; b) detalle de la textura de la mezcla de recubrimiento 4.

Esto es porque presenta dos capas, una exterior de color marrón claro y una interior mucho más oscura casi negra (Fig. 267 a). Su espesor es de 115  $\mu\text{m}$ . La capa más interna mide 80  $\mu\text{m}$  aproximadamente y la externa 40  $\mu\text{m}$  siendo el contacto con el sustrato y entre ambas capas neto. Su porosidad es alta comparada con la del sustrato (Fig. 267 b). La zona del sustrato en contacto con la pátina también presenta cierta microporosidad. Al observar las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Fig. 267 c y d) se aprecia que la capa externa es más homogénea y presenta menos porosidad que la interna, además no está fuertemente adherida a la capa interna. Presenta alguna pequeña fisura paralela a la superficie. El análisis elemental de la capa externa indica que es una capa de cal (coincidente con la aparición de portlandita en el análisis de rayos X). En el análisis de la capa interna aparece C en excesiva proporción indicando la presencia de materia orgánica –relacionada con la leche utilizadda en la preparación– y también se detecta Ca y pequeñas cantidades de P, si bien este último se encuentra disperso en la masa y no se llegan a encontrar cristales compuestos por este elemento.

La mezcla 6 elaborada a partir de pasta de cal, leche de oveja, aceite de linaza y ocre presenta un espesor medio y bastante homogéneo de 125  $\mu\text{m}$ . Si se observa con nícoles paralelos parece que existe una sola capa (Fig. 268 a) pero con nícoles cruzados (Fig. 268 b) se distingue una capa interna (zona oscura) con más espesor, alrededor de 100  $\mu\text{m}$  que la externa (de 20 a 25  $\mu\text{m}$ ), lo que se corresponde con el hecho de haber efectuado dos aplicaciones. Las capas presentan un contacto neto entre ellas, así como mayor porosidad que el sustrato como se aprecia en microscopía de fluorescencia (Fig. 268 c). La capa externa está constituida por calcita que ha precipitado en forma botroidal como se puede apreciar en la imagen de microscopia electrónica de barrido (Fig. 268 d). En la figura 268 e se aprecia un detalle de la capa interna de aspecto heterogéneo. Los análisis elementales han revelado la presencia de Ca, procedente de la calcita, Si, Al, Mg y Fe procedentes del pigmento y un elevado contenido en C debido a la presencia de materia orgánica (leche empleada). Existen pequeñas partículas de óxido de Fe y han precipitado pequeñas partículas de fosfato cálcico (Fig. 268 e y f) pero no en la suficiente cantidad para ser detectados mediante la difracción de rayos X.

La mezcla 9 efectuada con pasta de cal, leche maternizada en polvo, aceite de linaza y ocre presenta un espesor muy variable que oscila desde los 125  $\mu\text{m}$  (Fig. 269 a) a los 700  $\mu\text{m}$  cuando se encuentra rellenando surcos de la superficie pétrea (Fig. 269 b y c).



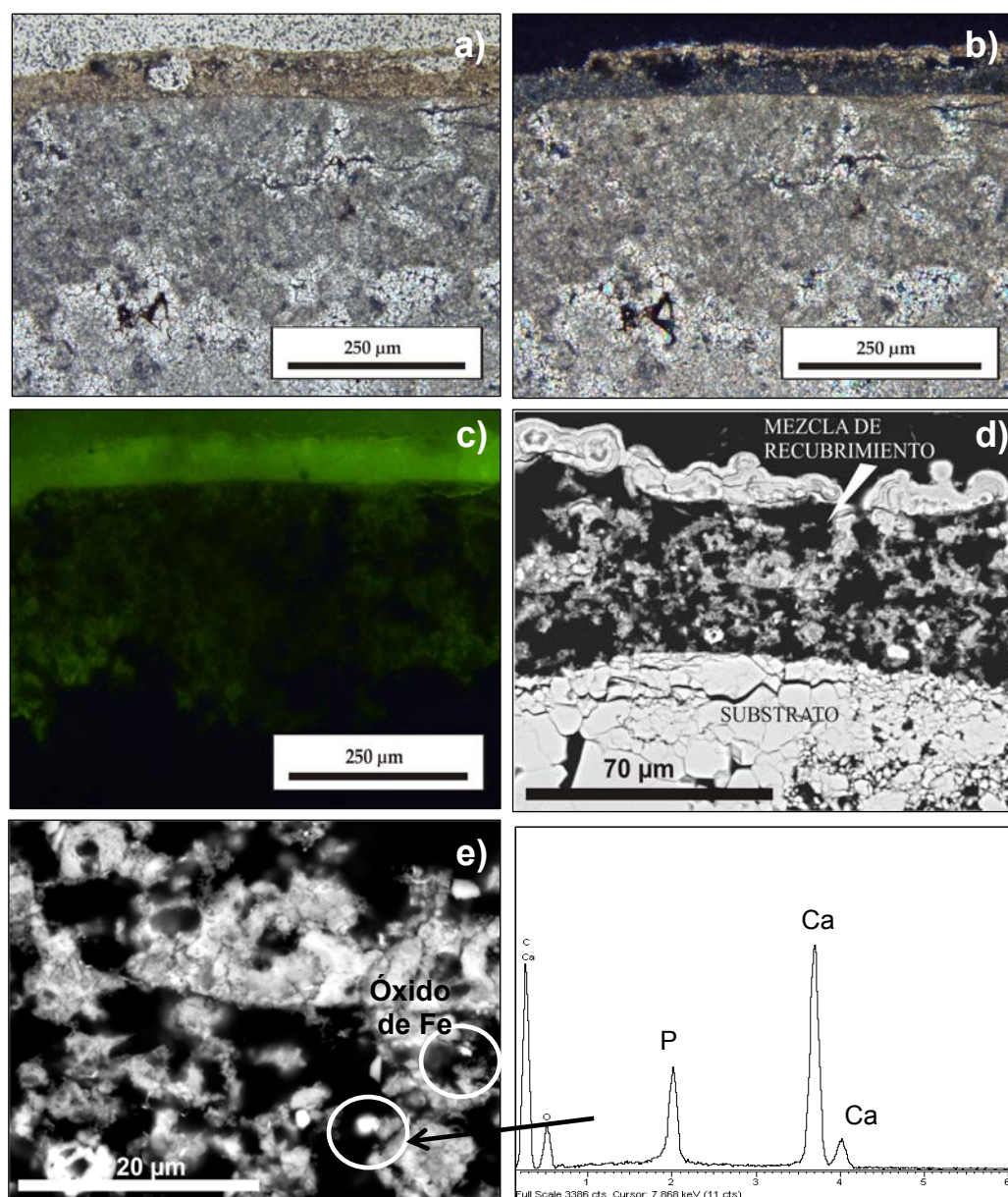


Fig. 268. Imágenes de microscopía de la mezcla de recubrimiento 6. a) Se observa, con nícoles paralelos, como en la mezcla de recubrimiento a pesar de ser bastante homogénea se han producido algunas burbujas; b) con nícoles cruzados se distinguen las dos capas que conforman el recubrimiento, c) imagen del microscopio de fluorescencia en la que se aprecia la elevada porosidad de la muestra con respecto al sustrato aunque la parte del sustrato en contacto con la mezcla también es algo porosa; d) imagen SEM-BSE en la que se aprecian las dos capas que conforman la mezcla de recubrimiento y como la calcita ha precipitado en el exterior en forma botroidal; e) imagen SEM-BSE de detalle de la textura de la capa interna. En ella se distinguen óxidos de hierro y partículas de fosfato cálcico; f) Espectro EDS mostrando los elementos Ca y P detectados en la imagen e).



En la mezcla 9 se han encontrado fragmentos del sustrato incluidos (Fig. 269 d) que debieron desprenderse del sustrato y quedar embebidos en la mezcla al aplicarse ésta. En algunas zonas se aprecia la formación incipiente de una capa exterior parecida a la de la muestra 4 pero no ha llegado a constituirse. Su porosidad es elevada. Hay un alto contenido en materia orgánica (elevado contenido en C) y se han detectado óxidos de hierro, procedentes del pigmento, y fosfatos de calcio, pero como en el caso anterior en muy escasa cantidad.

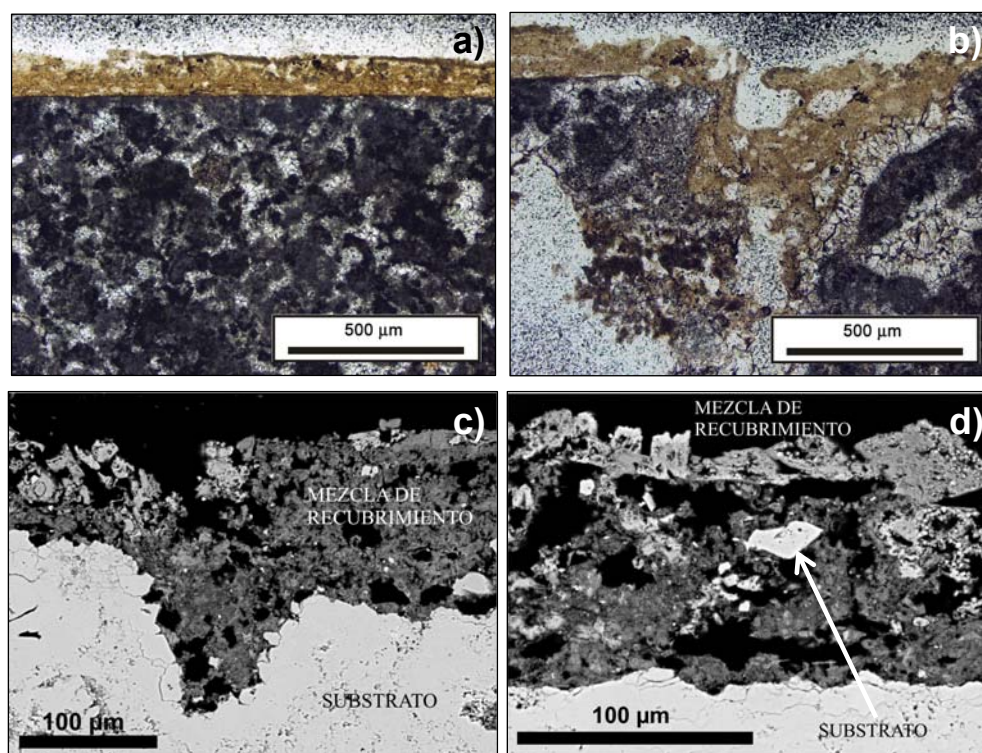


Fig. 269. Imágenes de microscopía de la mezcla de recubrimiento 9. a y b) Se observa, con nícoles paralelos, como en ciertas zonas presenta un espesor homogéneo (a) mientras que en otras se encuentra rellenando huecos(b); c) imagen SEM-BSE en la que también se observa como la mezcla rellena los huecos; d) imagen SEM-BSE en la que se observa como el contacto con el sustrato es neto y que parte de la caliza del sustrato está incluida en la mezcla.

La mezcla 12 elaborada con pasta de cal, leche en polvo, aceite de linaza y ocre presenta un espesor muy escaso de alrededor de 10 µm por haberse perdido casi todo durante el tiempo que se mantuvo a la intemperie (Fig. 270); sin embargo este escaso espesor es suficiente para dar un acabado coloreado a la piedra. En algunas oquedades alcanza los 250 µm como se ve en la figura 270 b donde la mezcla penetró en un poro a través de la microfisuración del sustrato y se encuentra tapizando parte de la pared del

poro. El contacto con el sustrato es neto (Fig. 270 c). La composición principal es calcítica pero existen óxidos de hierro y pequeñas partículas de fosfato cálcico (Fig. 270 d) aunque no en la suficiente cantidad como para ser detectados mediante difracción de rayos X.

La mezcla 22 realizada con ácido oxálico 2-hidrato, pasta de cal, agua destilada y ocre presenta un espesor muy heterogéneo que oscila entre los 125  $\mu\text{m}$  y los 500  $\mu\text{m}$  cuando se encuentra rellenando oquedades (Fig. 271 a). Se encuentra fuertemente adherida al sustrato, al contrario que todas las mezclas anteriores, y forma una sola capa compuesta de calcita y oxalatos de calcio. Presenta elevada porosidad al igual que el sustrato en contacto con ella, y cómo se observa en la figura 271 b-d tapiza las paredes de los poros y fisuras en los que ha penetrado llegando en algunas ocasiones a compartimentar un poro en dos.

La mezcla de recubrimiento 24, realizada con di-amonio oxalato 1 hidrato, agua destilada y ocre, es una capa continua de un espesor de apenas 15  $\mu\text{m}$  (Fig. 271 e) en la que se han distinguido arcillas (alto contenido en Si, Al y K y en menor proporción Ca y Mg) y óxidos de Fe procedentes del ocre (Fig. 271 f).

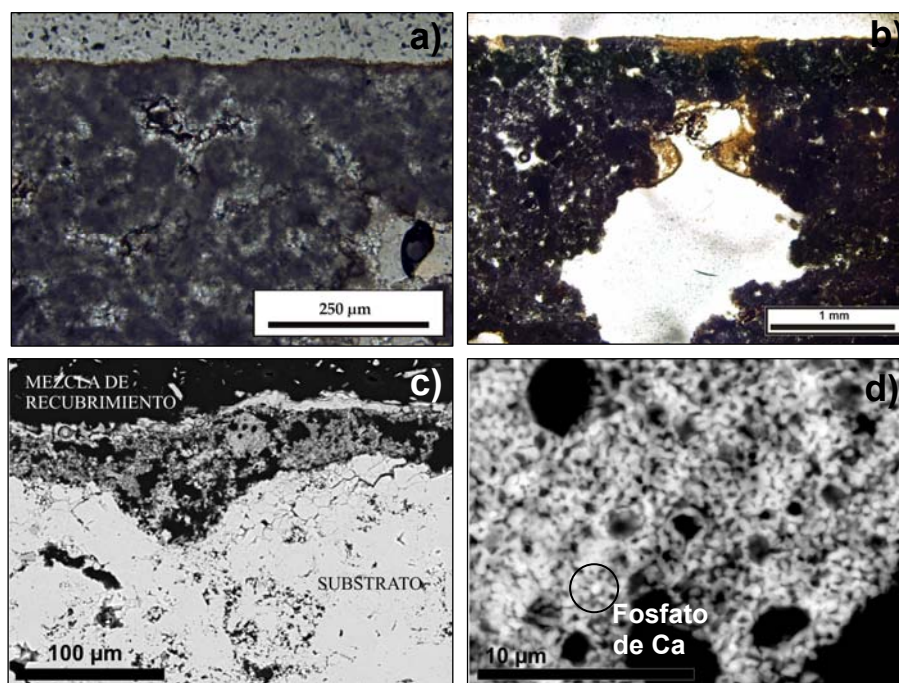


Fig. 270. Imágenes de microscopía de la mezcla de recubrimiento 12, a) y b) tomadas con nicoles paralelos y c) y d) con SEM-EDS. En a) se observa el escaso espesor del recubrimiento (10  $\mu\text{m}$ ); en b) se observa como la mezcla ha tapizado parcialmente la porosidad de la piedra; en c) y d) se observa la textura de la mezcla de recubrimiento 12 y en d) se aprecian pequeñas partículas de fosfato cálcico.



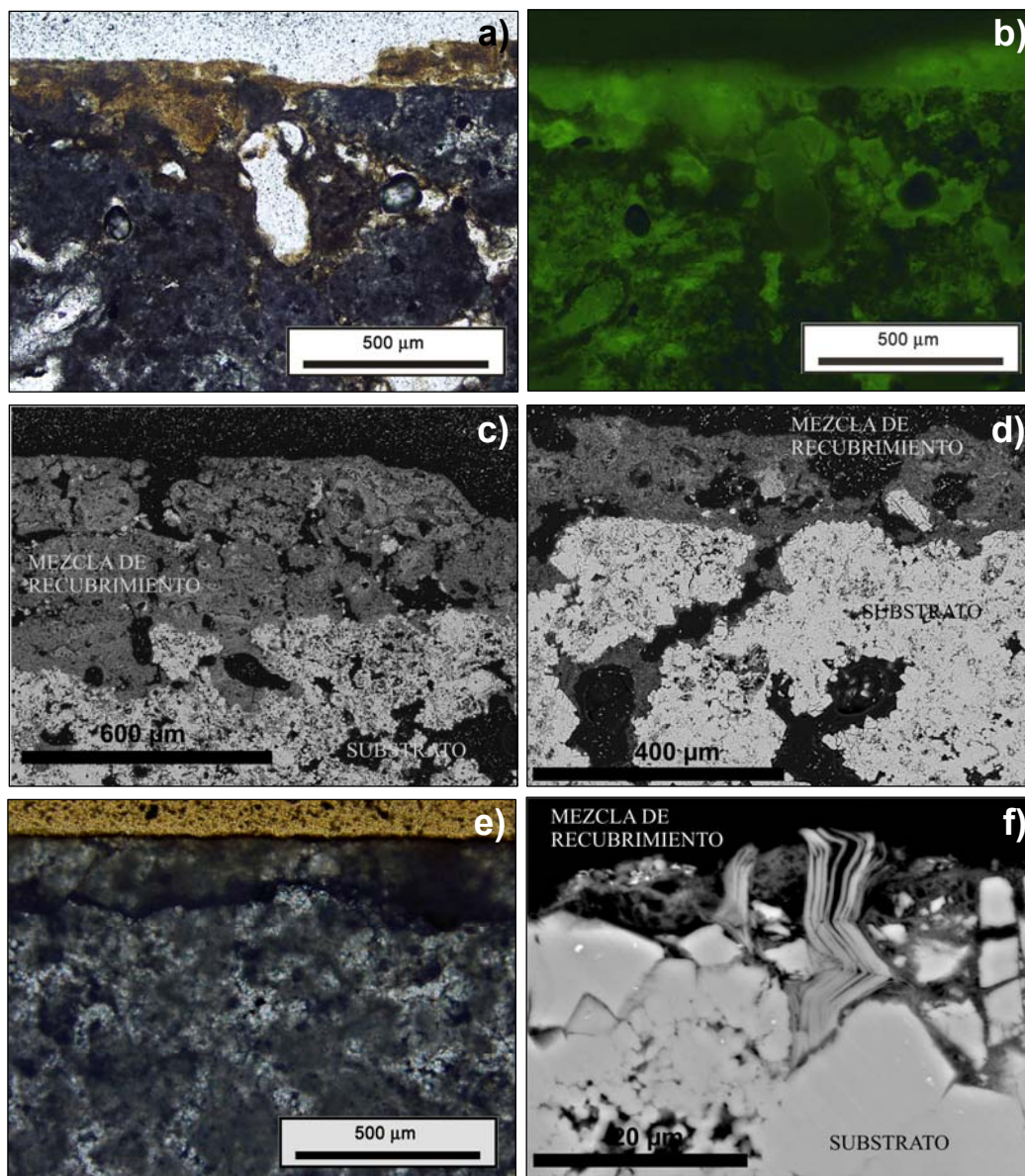


Fig. 271. a-d) Imágenes de la mezcla de recubrimiento 22; en a) se observa con nícoles paralelos cómo la mezcla tapiza las oquedades de la piedra; b) imagen del microscopio de fluorescencia en la que se aprecia la alta porosidad de la mezcla de recubrimiento 22; c y d) imágenes SEM-BSE en las que se observa como la mezcla ha tapizado la porosidad y en algunos puntos ha cerrado fisuras (d). e y f) Imágenes de la mezcla de recubrimiento 24; en e) se aprecia, con nícoles paralelos, el escaso espesor del recubrimiento; f) imagen SEM-BSE de la mezcla de recubrimiento 24 en las que se observa una de las arcillas constituyentes del pigmento.

La mezcla de recubrimiento 29 elaborada con pasta de cal y leche de cabra ha dado lugar a un recubrimiento continuo con un espesor variable entre 1125  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 272 a). Al igual que en las muestras 2, 4 y 6 realizadas con leche, se pueden distinguir dos capas, ambas de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Presentan elevada porosidad. La capa externa es un precipitado de calcita que en algunas zonas se encuentra separada de la interna mediante fisuras (Fig. 272 b), mientras que en otras existe cierta continuidad (Fig. 272 c) entre ambas. La composición principal es calcítica aunque han comenzado a precipitar pequeñas partículas de fosfato cálcico de forma esférica (Fig. 272 d).

En la muestra 31 se observa que las características microscópicas difieren de las pátinas caracterizadas en la parte 1. Su espesor medio es de 200  $\mu\text{m}$ , presenta una buena adherencia al sustrato y un color más oscuro que el resto de muestras descritas debido a la elevada cantidad de materia orgánica utilizada en su composición. Se pueden distinguir además algunos cristales de yeso y óxidos de Fe procedentes del polvo de ladrillo utilizado (Fig. 273 a y b).

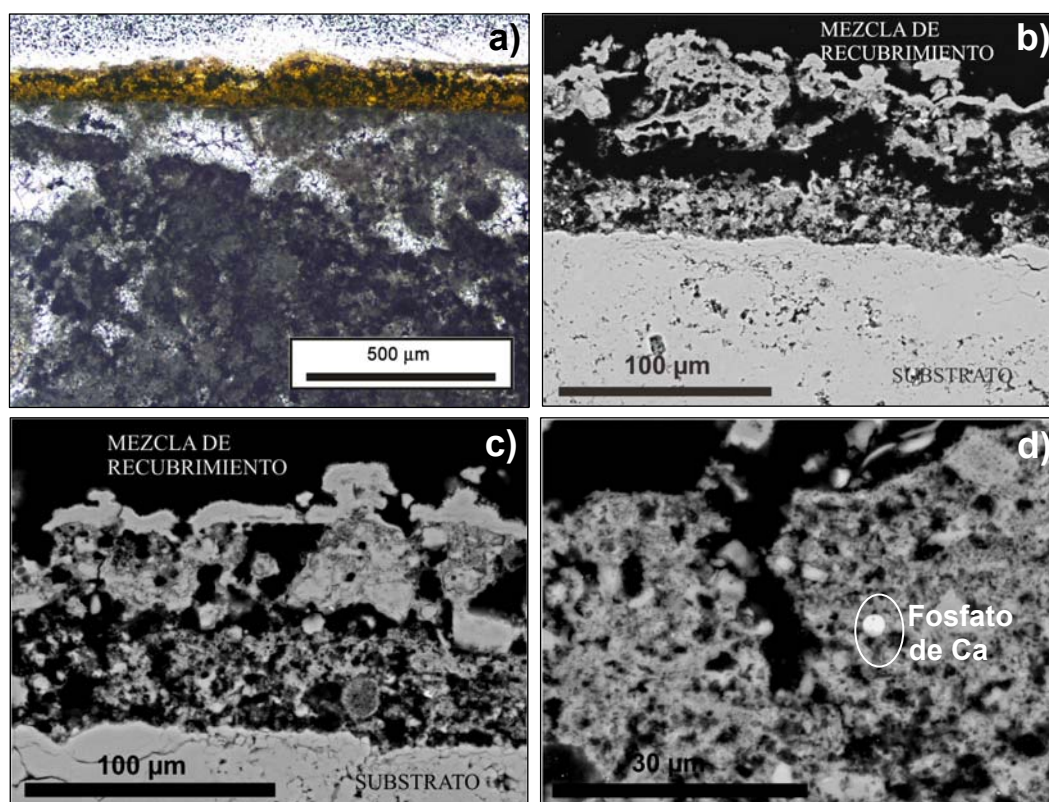


Fig. 272. Imágenes de la mezcla de recubrimiento; en a) se aprecia el aspecto de la mezcla con nicoles; b) Imagen SEM-BSE de la mezcla en la que se distinguen dos capas separadas por fisuras; en la imagen c) -SEM-BSE- se aprecia, sin embargo, cómo ambas capas se encuentran en algunos puntos unidas entre sí; d) se observa una partícula esférica de fosfato cálcico (SEM-EDS).

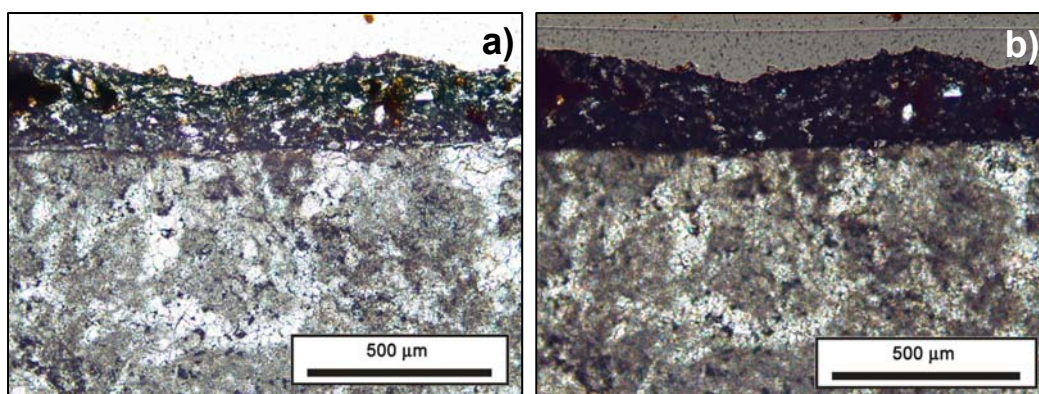


Fig. 273. Imágenes de microscopía de la mezcla de recubrimiento 31 tomadas con nícoles paralelos (a) y parcialmente cruzados (b). Se observa el espesor del recubrimiento ( $\approx 200 \mu\text{m}$ ) así como abundante materia orgánica (tonalidad oscura), cristales de yeso y óxidos de Fe procedentes del polvo de ladrillo utilizado en la mezcla.





## 6. DISCUSIÓN

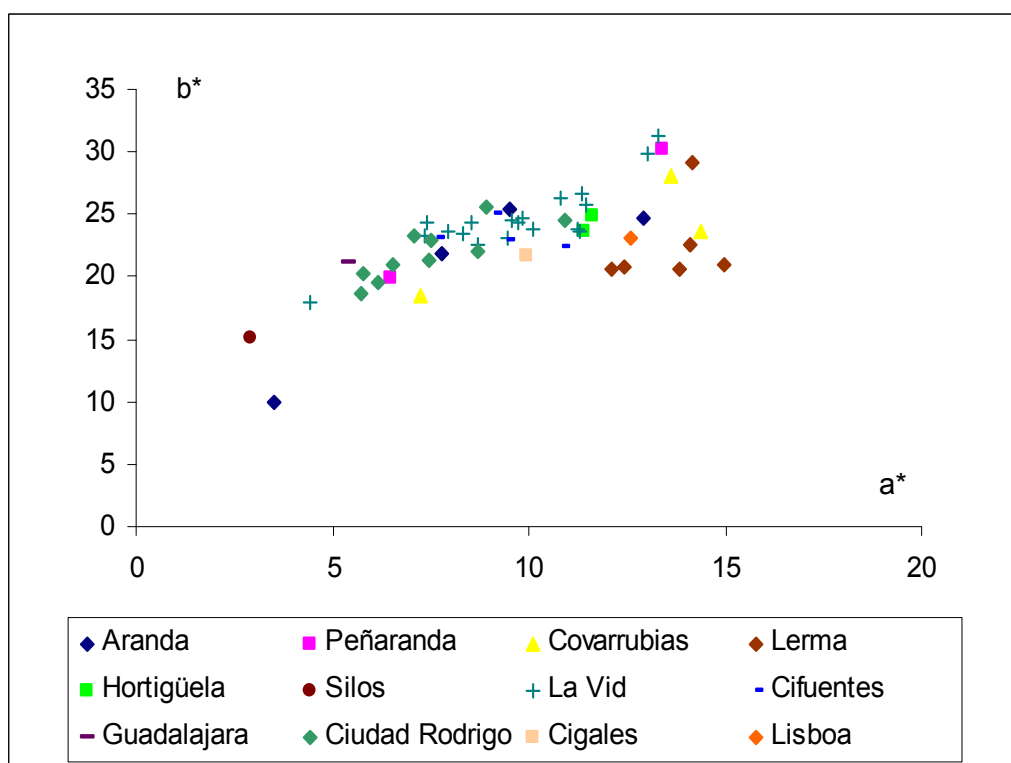
Al igual que se ha realizado con la recopilación de los antecedentes, la discusión se ha subdividido en apartados relacionados con el color, la mineralogía, las características microscópicas, el origen y la terminología. Además se han añadido otros apartados como la evaluación de las técnicas portátiles (EDXRF y LIBS) y del diseño de pátinas.

### 6.1 Color

Como se mencionaba en el capítulo de antecedentes, el color es un elemento claramente descriptivo de las pátinas, siendo usado por la mayoría de los autores con menor o mayor detalle. El propósito de este apartado es comparar los resultados de color entre las pátinas caracterizadas en las distintas localidades, hacer comparaciones de la variación del color en función de la orientación de las fachadas y en función de la época constructiva de la fachada. Debido a que el monasterio de Santa María de La Vid presenta la particularidad de reunir diversas orientaciones de fachadas, así como épocas constructivas, se utilizará como elemento para confrontar los resultados obtenidos en conjunto con los resultados observables en un único edificio. Por último y con el fin de contrastar los resultados obtenidos con investigaciones previas, éstos se comparan con algunos de los datos de otros autores, recogidos en el capítulo de antecedentes.

Al comparar las características cromáticas de las pátinas analizadas en distintas ciudades entre sí, (Fig. 274-276), se advierte que no existe una clara diferencia entre ellas y que se encuentran dentro del mismo rango; existen algunas excepciones, pero éstas ya se han comentado en los respectivos capítulos de resultados; así la muestra de Aranda de Duero que corresponde con la capa de suciedad se aparta claramente del rango de datos, o la muestra de la casa adyacente a la colegiata de Peñaranda se encuentra claramente alejada de la muestra correspondiente a la propia colegiata de Peñaranda de Duero. Esto mismo sucede con la muestra del muro de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias en la que existía yeso en la superficie exterior y en la muestra del monasterio de Silos que es ligeramente diferente del resto de muestras. Sí existe una diferencia clara en la muestra de la fachada principal de la colegiata de San Pedro (Lerma) que presenta una luminosidad más baja que el resto de muestras.





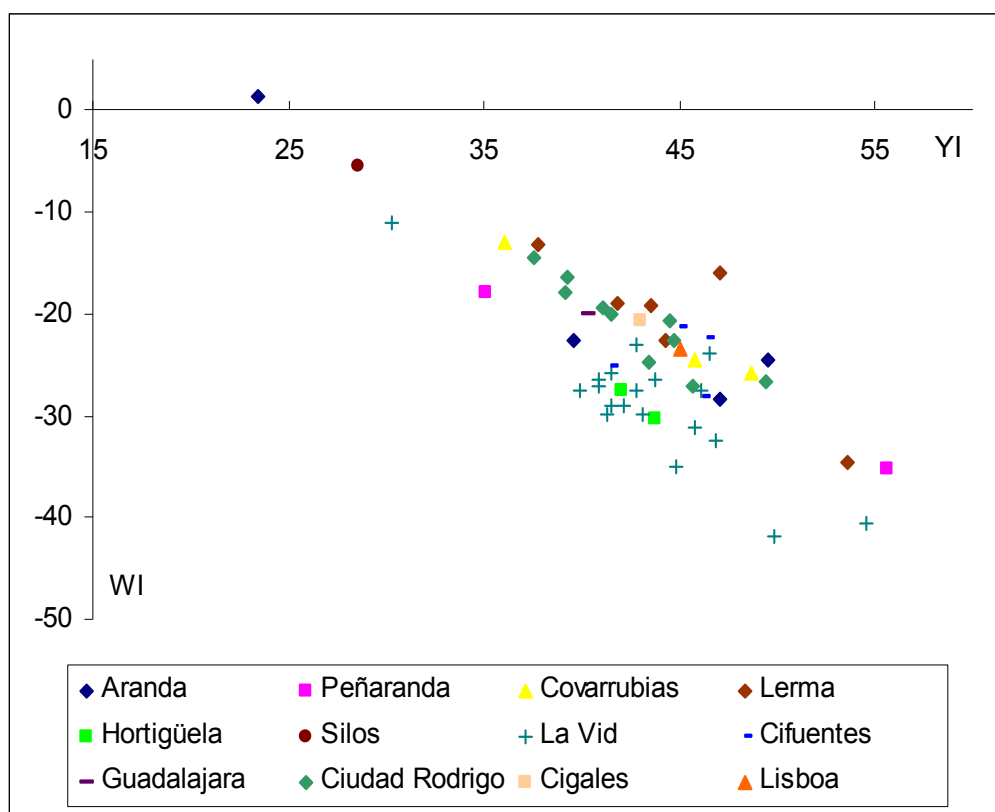


Fig. 276. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI). Datos agrupados según localidad.

Obviando estas particularidades y teniendo en cuenta las similitudes entre las pátinas, se puede observar que las pátinas de Lerma presentan el parámetro cromático  $a^*$  más elevado que el resto, es decir su tendencia hacia el rojo es mayor. Es posible que esto sea debido a la presencia de una capa externa, posiblemente más moderna que la propia pátina, que se señalaba en el capítulo de resultados 4.2.4 (Fig. 81d) o quizás y tomando como base la hipótesis de un origen artificial de las mismas a que las tierras o arcillas utilizadas para darles coloración tuvieran una tonalidad más rojiza. Lo mismo sucede con las pátinas de Covarrubias, Lisboa y de la colegiata de Peñaranda de Duero.

Al agrupar las muestras por orientaciones de las fachadas (Fig. 277-279) se aprecia cierta tendencia a que las muestras orientadas hacia el Sur presenten menor  $L^*$ , mayor  $C^*$ , menor índice de blanco y mayor índice de amarillo. Igual sucede con el parámetro  $a^*$ . Esta tendencia de las muestras orientadas hacia el Sur se observa mejor si se comparan las medias de los datos de color según las orientaciones. Para la realización de las medias se ha excluido la muestra con suciedad perteneciente a la iglesia de Santa

María de Aranda de Duero, además para la media de la orientación Este se aportan dos datos, uno incluyendo los valores de la pátina de Silos que hacen que se aleje del resto de las muestras o excluyéndolos en cuyo caso los resultados son más parecidos a las medias del resto de orientaciones.

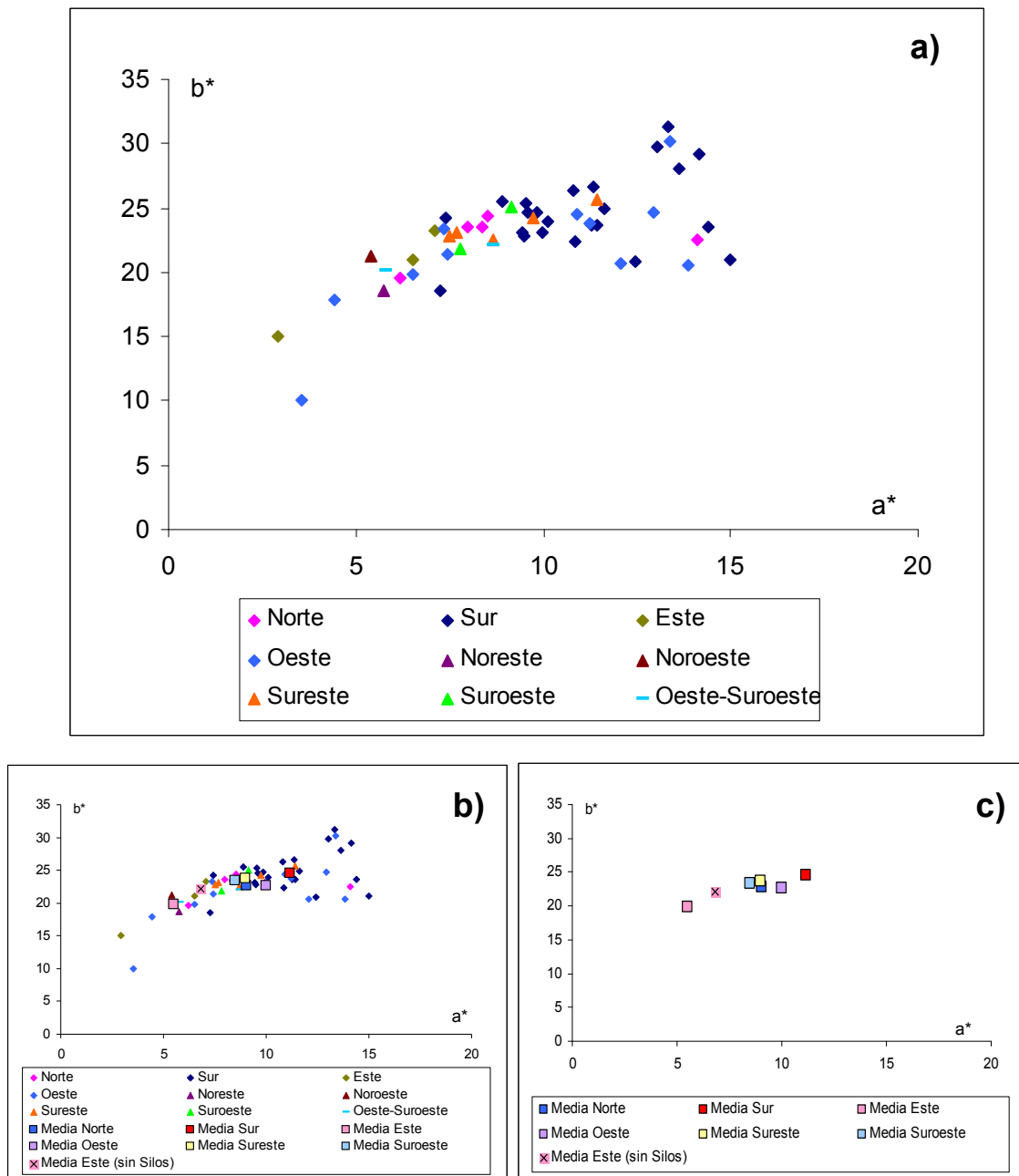


Fig. 277. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo). Datos agrupados según orientación. a) Solo orientaciones, b) orientaciones y media de orientaciones, c) únicamente media de orientaciones.

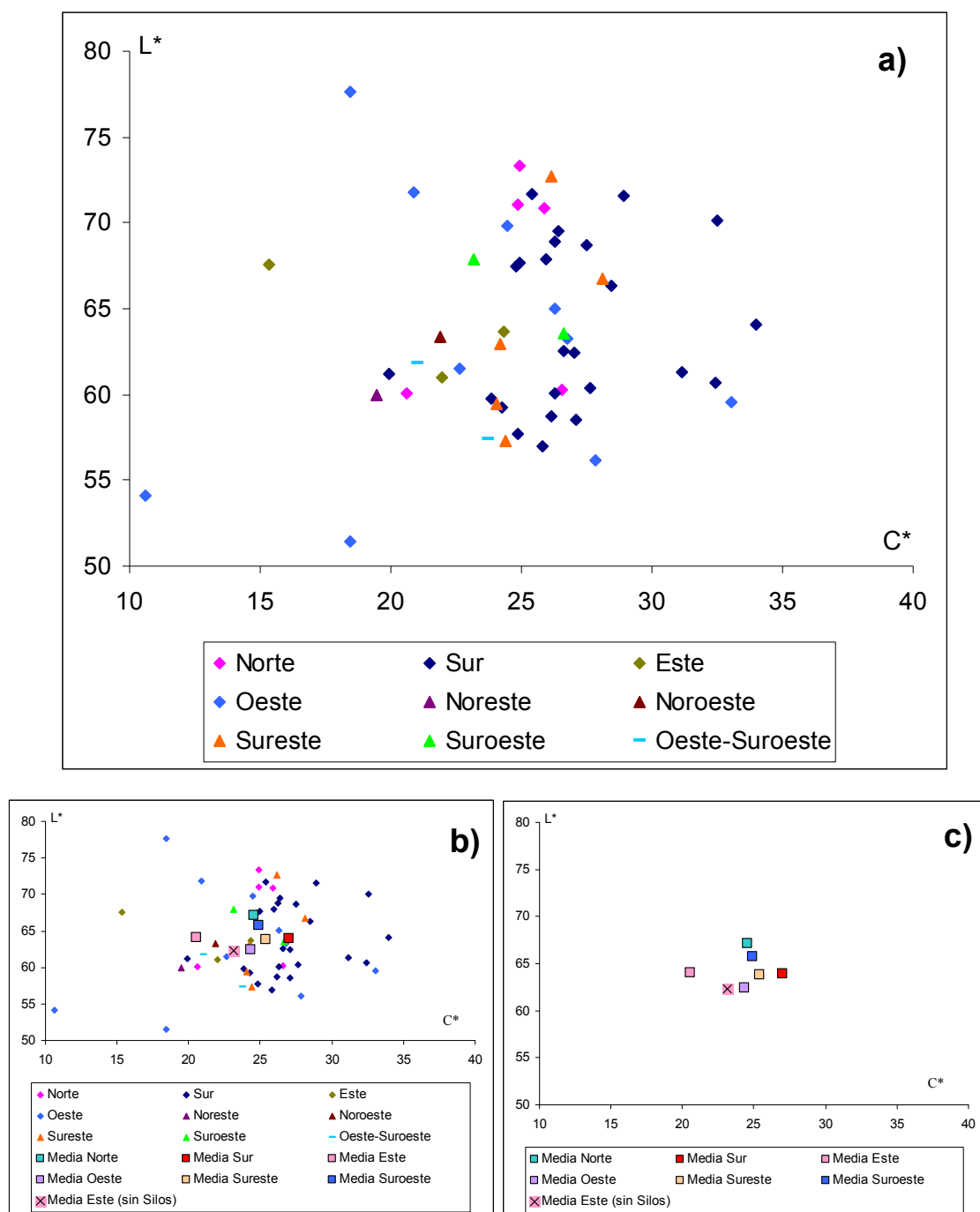


Fig. 278. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ). Datos agrupados según orientación. a) Solo orientaciones, b) orientaciones y media de orientaciones, c) únicamente media de orientaciones.

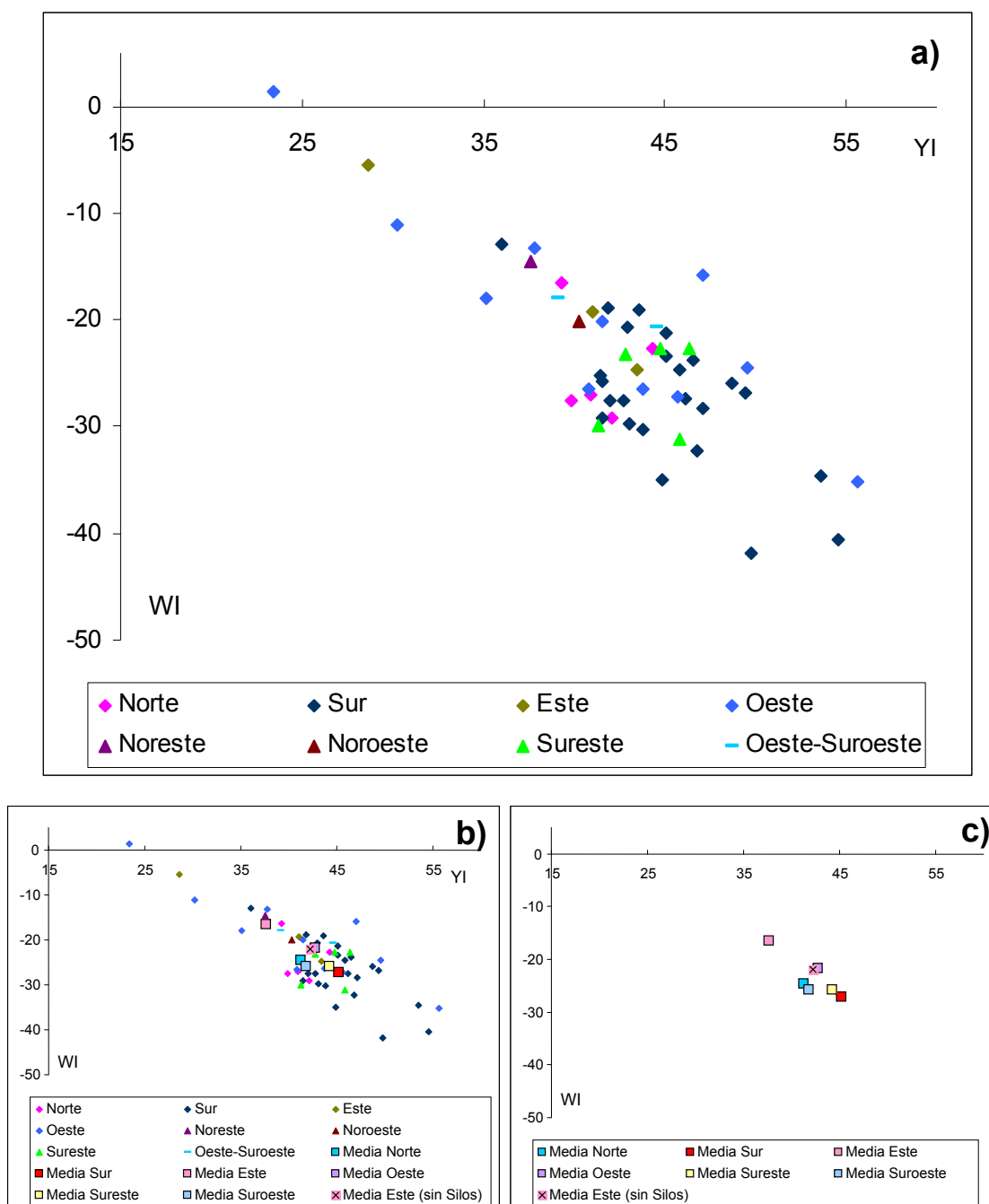


Fig. 279. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI). Datos agrupados según orientación. a) Solo orientaciones, b) orientaciones y media de orientaciones, c) únicamente media de orientaciones.

Hay que puntualizar que en las muestras de Lerma parece influir más la propia composición de la pátina (posibles pigmentos añadidos en la pátina o en la capa adicional externa, mencionada en el capítulo de resultados) ya que la muestra con orientación norte se encuentra agrupada con las de orientación sur. Por lo tanto es mayor condicionante el pigmento utilizado que la propia orientación de la fachada.

Para comparar los resultados de color según la época constructiva se extrapolaron los resultados obtenidos de las diversas fuentes bibliográficas, sobre la historia de los edificios, a cada una de las fachadas en las que se tomaron muestras de pátinas. Existen fachadas en las que la adjudicación de la época constructiva es clara, sin embargo en otros casos la fecha de terminación es ambigua, no pudiendo establecerse claramente si la fachada se finalizó a finales de un siglo o a principios de otro, o casos, en los que se conoce que la fachada experimentó o pudo haber experimentado un proceso de restauración. Por ello, y con el fin de no introducir errores se decide incluir un mayor número de grupos en las representaciones gráficas, por un lado los grupos en los que se puede establecer un siglo bien definido y por otro los grupos en los que la fachada podría datarse como perteneciente a distintas épocas. Indicar además que de la muestra perteneciente a la casa lateral de la colegiata de Peñaranda de Duero no se ha podido establecer ninguna edad por la falta de referencias bibliográficas, al menos éstas no han sido encontradas, por lo que se incluye como un grupo aparte.

Al comparar las épocas constructivas a las que pertenece la fachada de donde se tomaron las muestras (Fig. 280-282) se aprecia que tanto en la relación de  $L^*$  frente a  $C^*$  como en la variación del índice de amarillo frente al índice de blanco no se puede establecer ninguna tendencia o grupo claro. Si bien al comparar sólo las medias, la media del siglo XVIII y la del grupo del siglo XVI-XVIII muestran menor croma y, en el caso concreto del siglo XVIII mayor luminosidad que el resto, además de un menor índice de amarillo y un índice de blanco algo mayor. En estos dos grupos se puede distinguir tanto en las muestras en sí como en las medias que presentan menor  $a^*$ , es decir menor tendencia al rojo, y un  $b^*$  ligeramente menor que las demás muestras. Por lo que se ha observado hasta ahora las pátinas presentan un color bastante homogéneo y en el que no parece influir el paso del tiempo ya que muestras del siglo XV y XVII presentan características prácticamente similares. El caso de que las muestras del siglo XVIII sean diferentes podría estar indicando la utilización de diferentes pigmentos

(soportando la teoría de un origen artificial), o diferente tecnología, todo ello condicionado por las tendencias artísticas y posiblemente económicas.

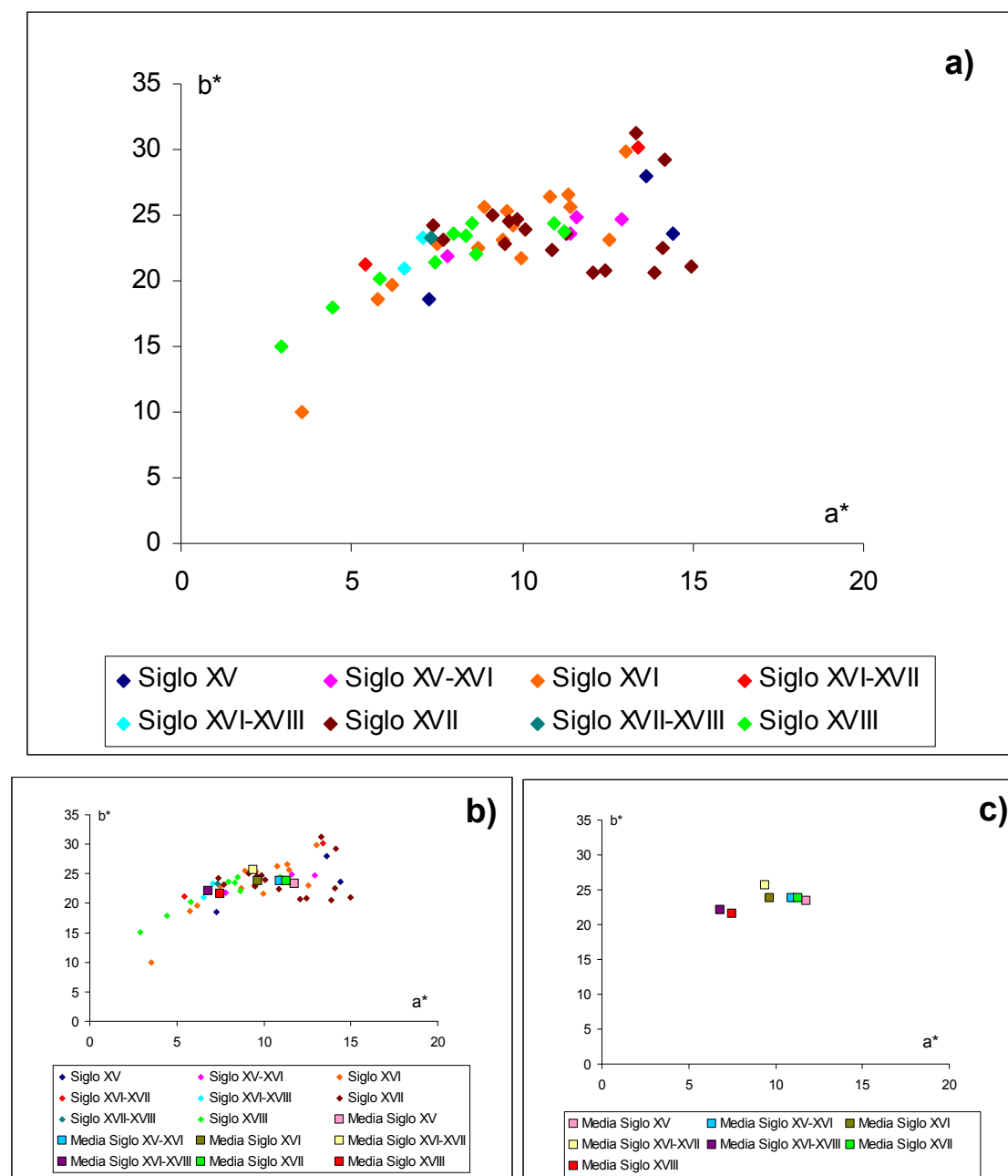


Fig. 280. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo). Datos agrupados según periodo histórico. a) Solo siglos, b) siglos y media de siglos, c) únicamente media de siglos.



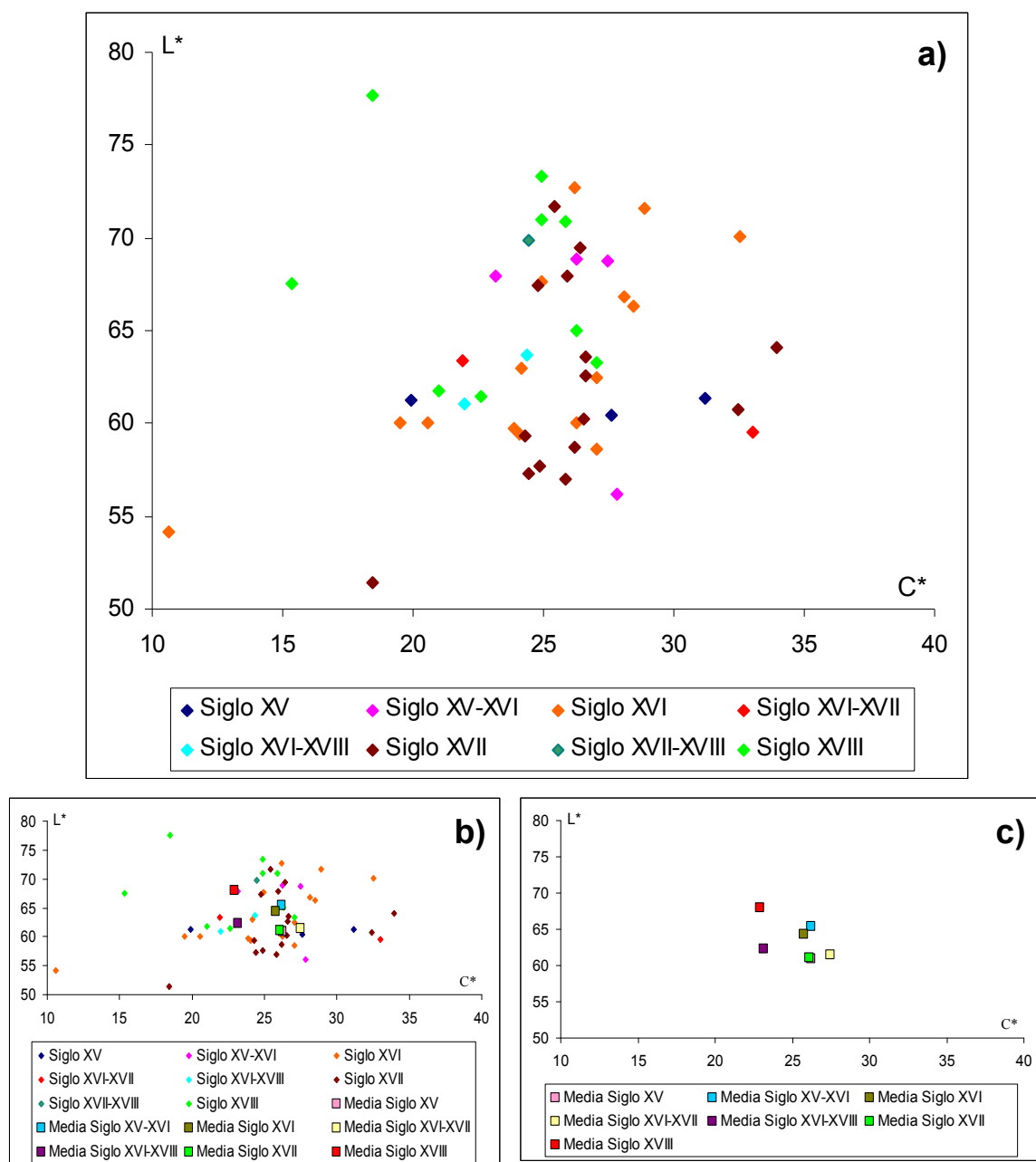


Fig. 281. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ). Datos agrupados según periodo histórico. a) Solo siglos, b) siglos y media de siglos, c) únicamente media de siglos.

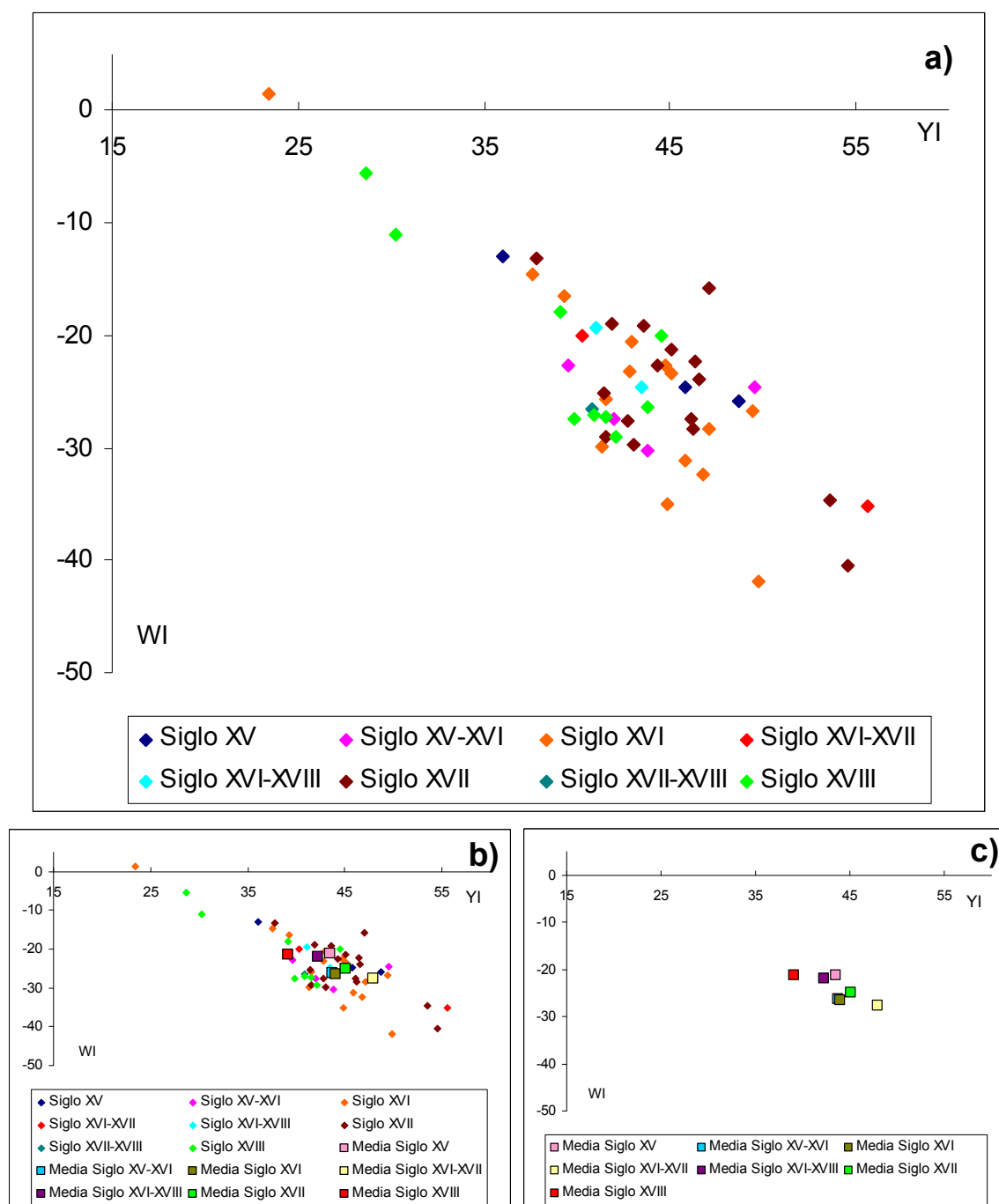


Fig. 282. Representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI). Datos agrupados según periodo histórico. a) Solo siglos, b) siglos y media de siglos, c) únicamente media de siglos.

Anteriormente se ha observado que la orientación podría influir en la coloración de la pátina pero por otra parte se ha defendido que el paso del tiempo no influye en los cambios de coloración. Existe un contrasentido que se trata de resolver con las variaciones cromáticas de las pátinas que presentan una misma orientación a lo largo de distintos periodos históricos. Solo se dispone de muestras suficientes para realizar esta comparación en las orientaciones sur y oeste. En la figura 283 se representan todas las muestras con orientación sur aunque existe el inconveniente de que ninguna de las muestras pertenecientes al siglo XVIII tenía esta orientación. Se puede observar como solo se aprecia diferencia en la media del siglo XV. Hay que puntualizar que esta media se obtiene únicamente de dos datos de un mismo edificio, la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (único edificio del siglo XV con muestras en la fachada sur), ya que el tercer dato de este edificio era la muestra con yeso en superficie y no se tuvo en cuenta. A pesar de esta ligera diferencia con el resto de las medias, ésta se encuentra en el área que ocupan muestras pertenecientes a siglos posteriores lo que corrobora que el tiempo no influye claramente en un cambio de coloración de las pátinas.

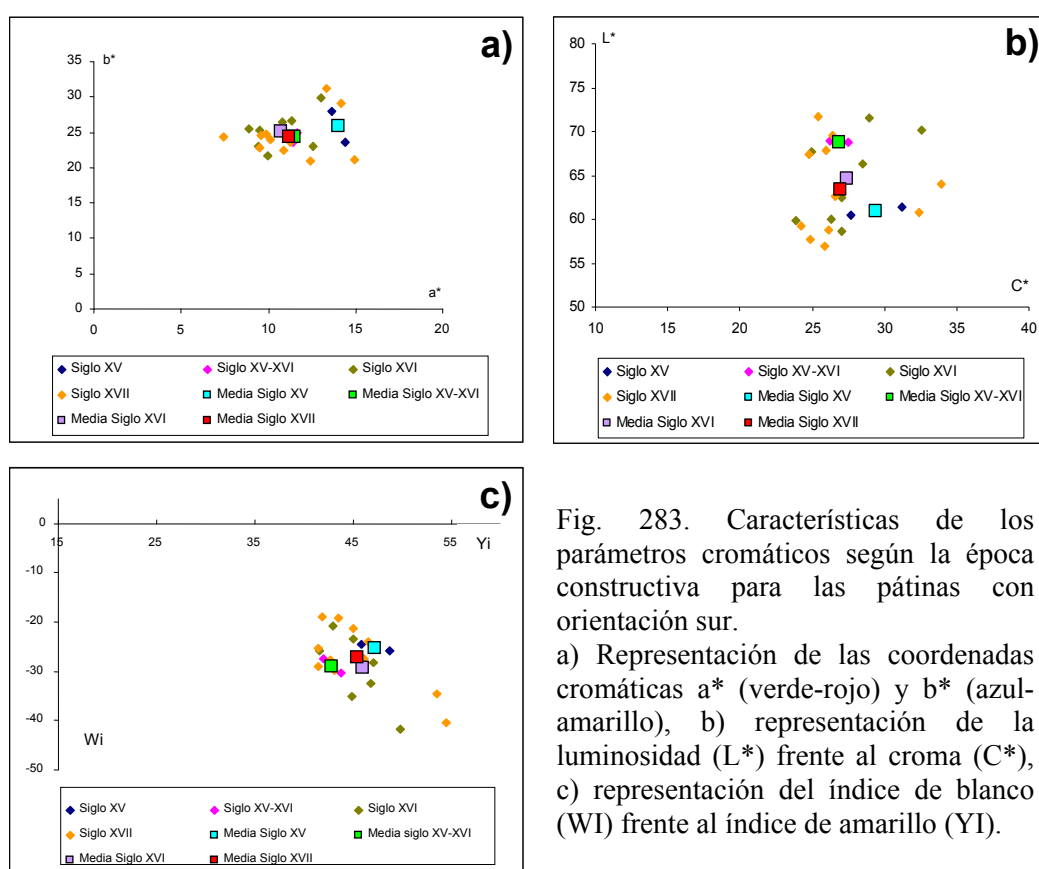


Fig. 283. Características de los parámetros cromáticos según la época constructiva para las pátinas con orientación sur.

a) Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo), b) representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al cromatismo ( $C^*$ ), c) representación del índice de blanco ( $Wi$ ) frente al índice de amarillo ( $Yi$ ).

Por otra parte también hay que tener en cuenta, en estas muestras de Covarrubias, la posibilidad mencionada anteriormente de que se utilizaran un tipo de arcillas con una coloración más rojiza. Al comparar las muestras de la orientación oeste (Fig. 284) sí se observa diferencia entre las muestras del siglo XVIII y el resto de muestras. Una vez corroborado que el paso del tiempo no afecta notoriamente en los cambios de coloración puede reafirmarse la hipótesis de que son debidos a un cambio de técnica o de estética. Así, tomando como base que en el siglo XVIII las tonalidades de la pátina son distintas podría inferirse que la muestra de la que no se tenía datos sobre su edad (casa lateral de la Colegiata de Peñaranda) podría datar del siglo XVIII. La comparación del color no es un dato concluyente para su datación pero sí aporta un dato más que, contrastado con los de otras técnicas, como se hará en los siguientes capítulos, puede aclarar esta situación.

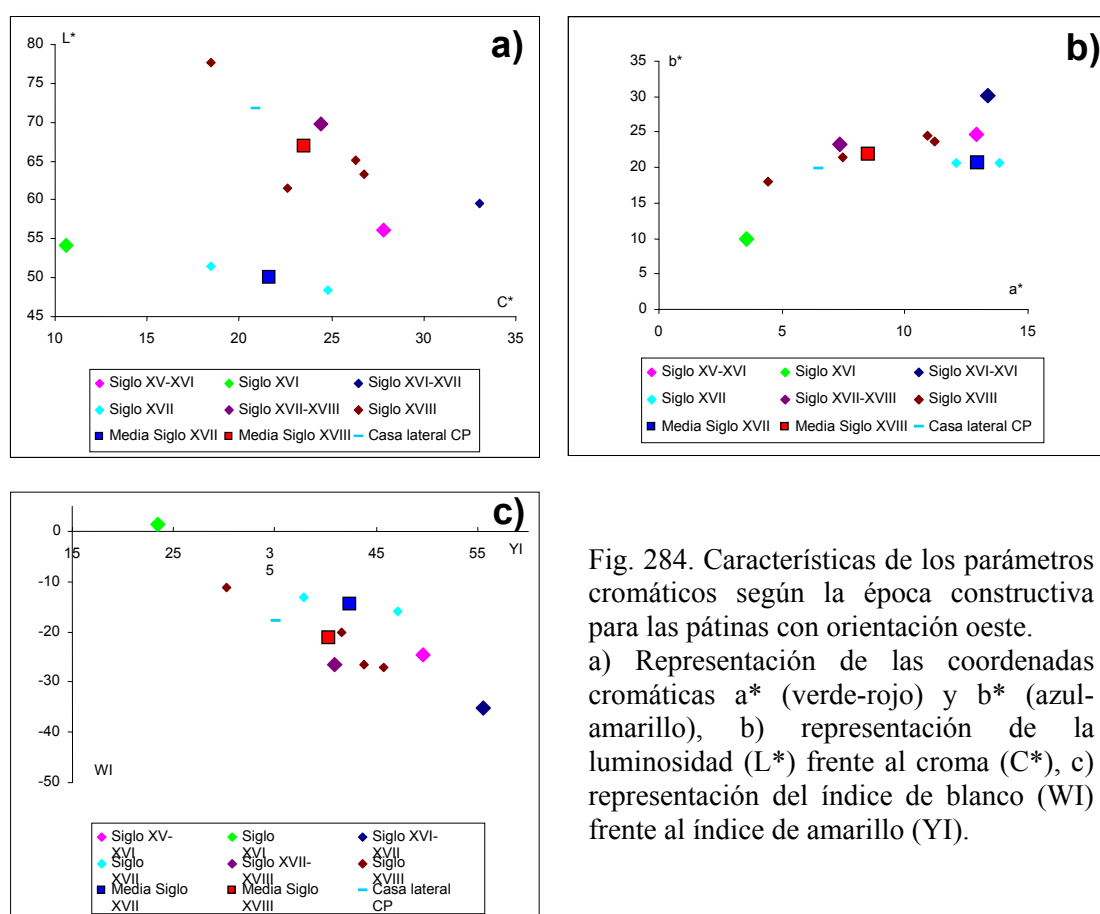


Fig. 284. Características de los parámetros cromáticos según la época constructiva para las pátinas con orientación oeste. a) Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo), b) representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ), c) representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI).

Al estudiar todas estas variaciones en un único edificio como es el del monasterio de Santa María de la Vid se observa la misma tendencia en cuanto al estudio por orientaciones (Fig. 285), en las muestras con orientación sur, los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ , y la  $C^*$  son ligeramente mayores que en el resto de las muestras.

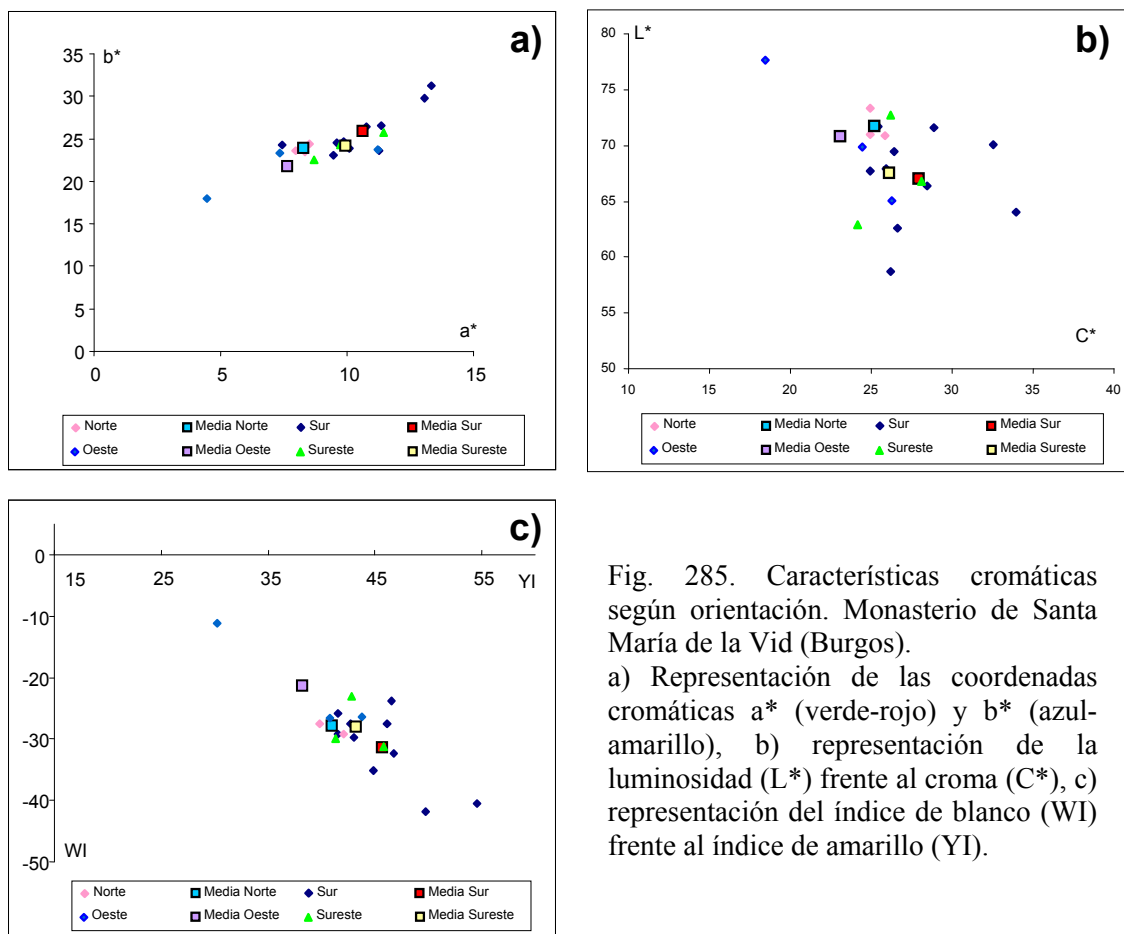


Fig. 285. Características cromáticas según orientación. Monasterio de Santa María de la Vid (Burgos).  
a) Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo), b) representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al crama ( $C^*$ ), c) representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI).

Si lo que se estudia son las características cromáticas según la época histórica (Fig. 286) se corrobora que las muestras pertenecientes al siglo XVIII difieren de las del siglo XVI y XVII que son prácticamente iguales entre sí.

Por lo tanto se puede establecer que las pátinas pertenecientes a los siglos XV, XVI y XVII presentan una coloración muy homogénea en la que influye la orientación de la fachada únicamente si se encuentra hacia el Sur, lo cual produce un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  así como del índice de amarillo.

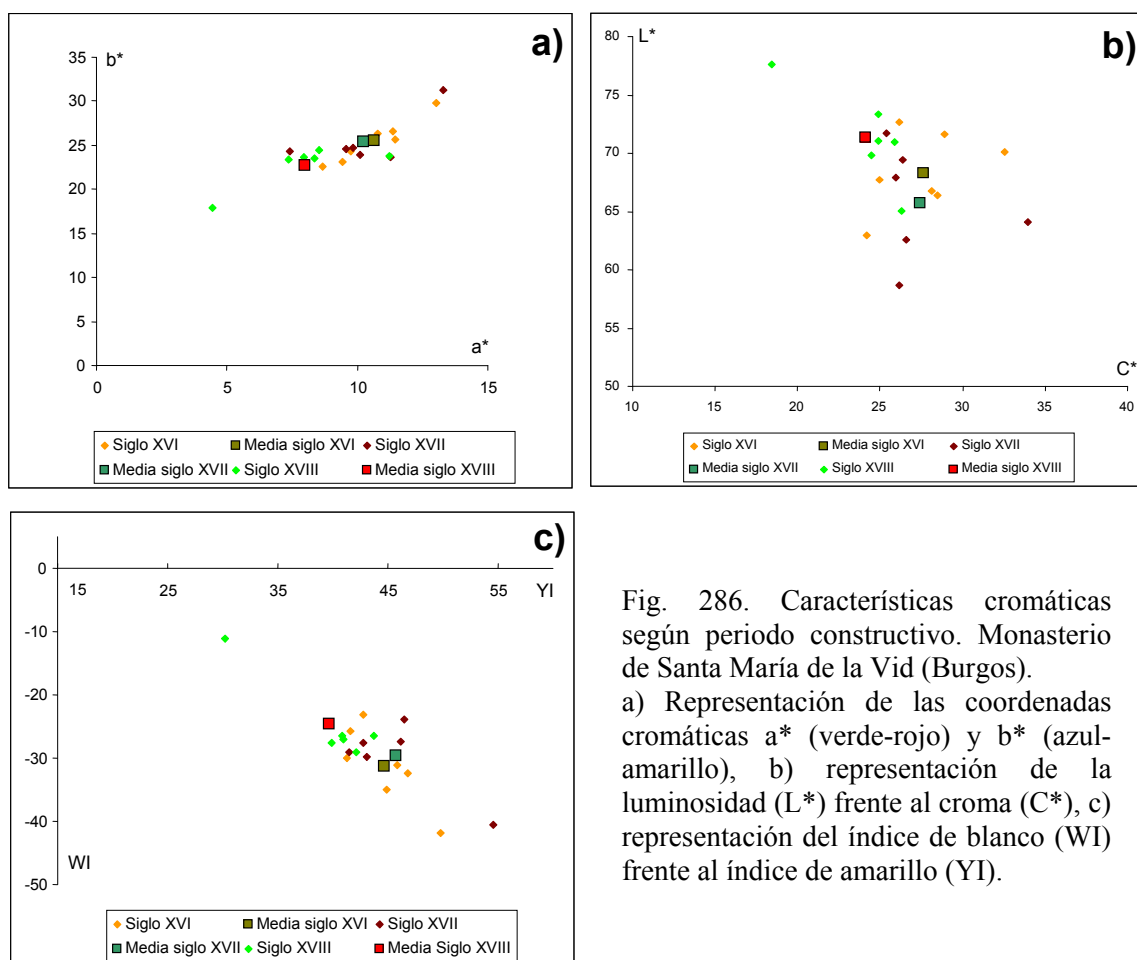


Fig. 286. Características cromáticas según periodo constructivo. Monasterio de Santa María de la Vid (Burgos). a) Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo), b) representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ), c) representación del índice de blanco (WI) frente al índice de amarillo (YI).

A lo largo del texto se ha mencionado varias veces el supuesto de un origen artificial de la coloración. Se ha llegado a esta hipótesis debido a la gran homogeneidad que presentan las pátinas, lo que descarta la adherencia de partículas procedentes del viento ya que éstas lo harían de forma no tan uniforme y se verían condicionadas por la orientación de la fachada y por la acumulación a lo largo de la historia. Además la composición (color) del polvo sería distinta en función del área geológica. Se puede también argumentar que la homogeneidad se puede alcanzar gracias a mecanismos de pigmentación aportados por microorganismos pero se descarta la hipótesis de un origen biológico porque aunque las melaninas, carotenoides u otros, en el caso de que existiesen microorganismos, lo cual no se ha evidenciado, no explicarían la presencia de óxidos de Fe y Ti y de minerales de la arcilla detectados por técnicas analíticas y que serán comentadas posteriormente. Una vez establecido que el origen del color de la pátina es artificial, indicando ya que las pátinas estudiadas son artificiales -lo que no

excluye que haya existido algún tipo de actividad biológica- se procede a la comparación de las muestras estudiadas con las aportadas por otros autores que hayan proporcionado alguna medida del color bien con datos del sistema de referencia Munsell o bien a través de la medida de los parámetros cromáticos. Para poder comparar los datos procedentes del sistema de referencia Munsell se tomaron medidas con un espectrofotómetro sobre las fichas de referencia. Se compararon por lo tanto muestras con los datos de los siguientes autores: **Del Monte et al. (1987)**, **Caner y Boke (1989)**, **Alessandrini et al. (1989a,b)**, **Berlucchi y Ginanni Corradini (1996)**, **López de Azcona et al. (2001)**, **Alarcão y Macedo (2004)**, **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)** y **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** (Fig. 287 y 288).

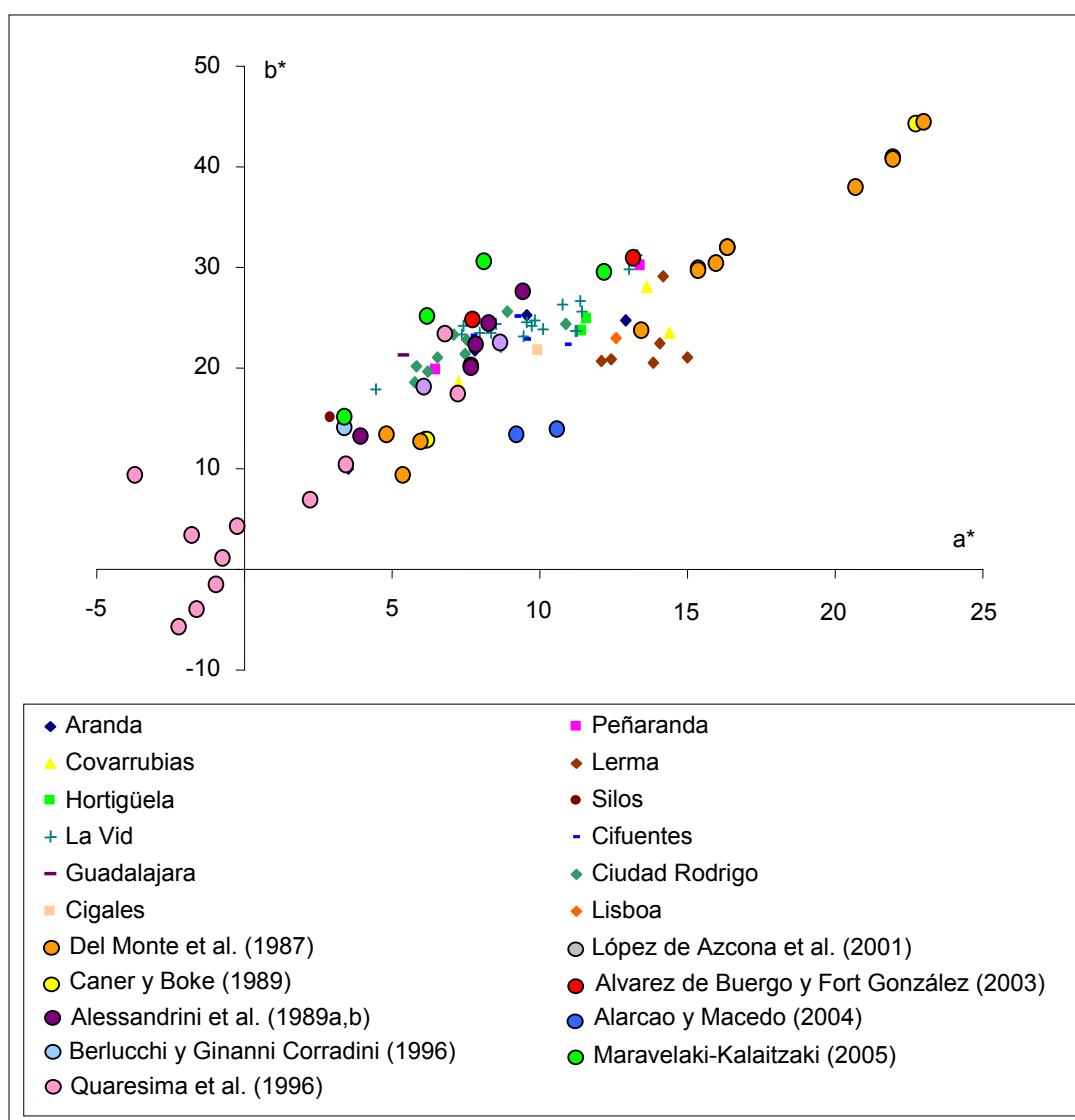


Fig. 287. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo). Comparación localidades estudiadas con otros datos publicados.



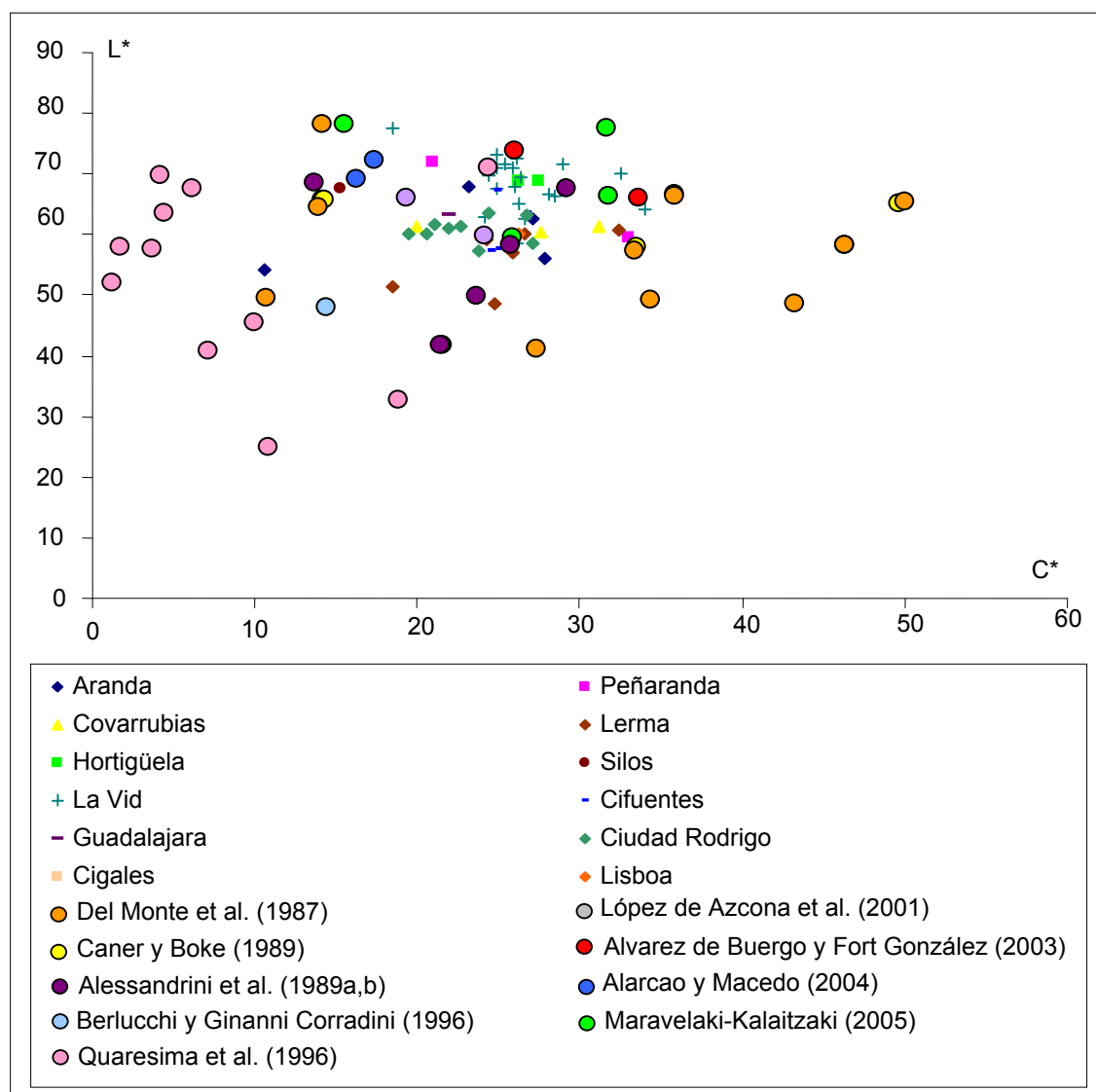


Fig. 288. Representación de la luminosidad ( $L^*$ ) frente al croma ( $C^*$ ). Comparación localidades estudiadas con otros datos publicados.

Se advierte que todas las pátinas se encuentran en un mismo rango a excepción de, por una parte, las medidas por **Quaresima et al. (1996)** que presentan parámetros  $a^*$  y  $b^*$  más bajos y menor  $C^*$  lo que se explica teniendo en cuenta que mencionan que sus muestras presentan depósitos negros; y por otra parte las medidas por **Del Monte et al. (1987)** que se solapan con las medidas de **Caner y Boke (1989)** que poseen parámetros cromáticos  $a^*$  y  $b^*$ , y  $C^*$  más elevados. Obviando por lo tanto los datos de **Quaresima et al. (1996)** que difieren, supuestamente por la existencia de suciedad, únicamente 5 medidas representadas no se encuentran en la misma región lo que indica la gran homogeneidad en el color que presentan las pátinas, lo que contrasta con la gran

cantidad de términos semánticos utilizados para su descripción, condicionados por el grado de subjetividad de cada individuo.

Una vez establecido el origen artificial de las muestras y el grado de similitud con las estudiadas por otros autores, se procede a establecer cuáles son los constituyentes causantes de la coloración. La teoría defendida por **Martín-Gil et al. (2005)** de que el color lo produzcan los huesos machacados no resulta plausible en las pátinas estudiadas, porque aunque en algunas de ellas el P se encuentra mezclado con todos los componentes, en otras éste se encuentra principalmente en el interior y no en el exterior de la pátina, no pudiendo aportar color a la misma. Sin embargo, la presencia de óxidos de Fe y Ti, y de minerales de la arcilla soporta la idea de que se trata de adiciones de pigmentos elaborados o de tierras, tal y como defienden distintos autores (p. ej. **Guidobaldi et al. (1982)**, **Lazzadori y Salvadori (1989)**, **Alessandrini et al. (1989b)**, **Navarro Gascón et al. (1996)**, **Alvarez de Buergo y Fort González (2003)**, **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)**). Es posible que se utilizaran pigmentos elaborados con tierras del entorno de los edificios. Aunque parece que la utilización de tierras del entorno de los edificios podría introducir un alto grado de impurezas o elementos de mayor tamaño, ya en la Edad Media existía un alto grado de elaboración que permitía la eliminación de impurezas y la selección del tamaño de partícula (**Thompson, 1956**). Un dato indicativo de esto es que, por ejemplo, la tierra de las cercanías de Lerma presenta una coloración más rojiza que la de los alrededores de otros edificios lo que coincide con el aumento del parámetro  $a^*$  que presentan las muestras de Lerma. Si se comparan (Fig. 289) los datos obtenidos con la base de datos de pigmentos históricos disponibles en la página web de libre acceso <http://goya.fmc.cie.uva.es/> y cuyo copyright poseen A.C. Prieto-Colorado, E. Fernández-Sánchez, y M.A. González-Rebollo se obtienen semejanzas con los siguientes pigmentos:

- Ocre amarillo, también denominado ocre claro o tierra de Siena.
- Ocre rojo, también denominado rojo español, rojo de Persia o bolo rojo.
- Sombra tostada.
- Siena calcinada.
- Sombra natural.
- Siena tostada, también denominada tierra de Italia y pardo natural de óxido de hierro.

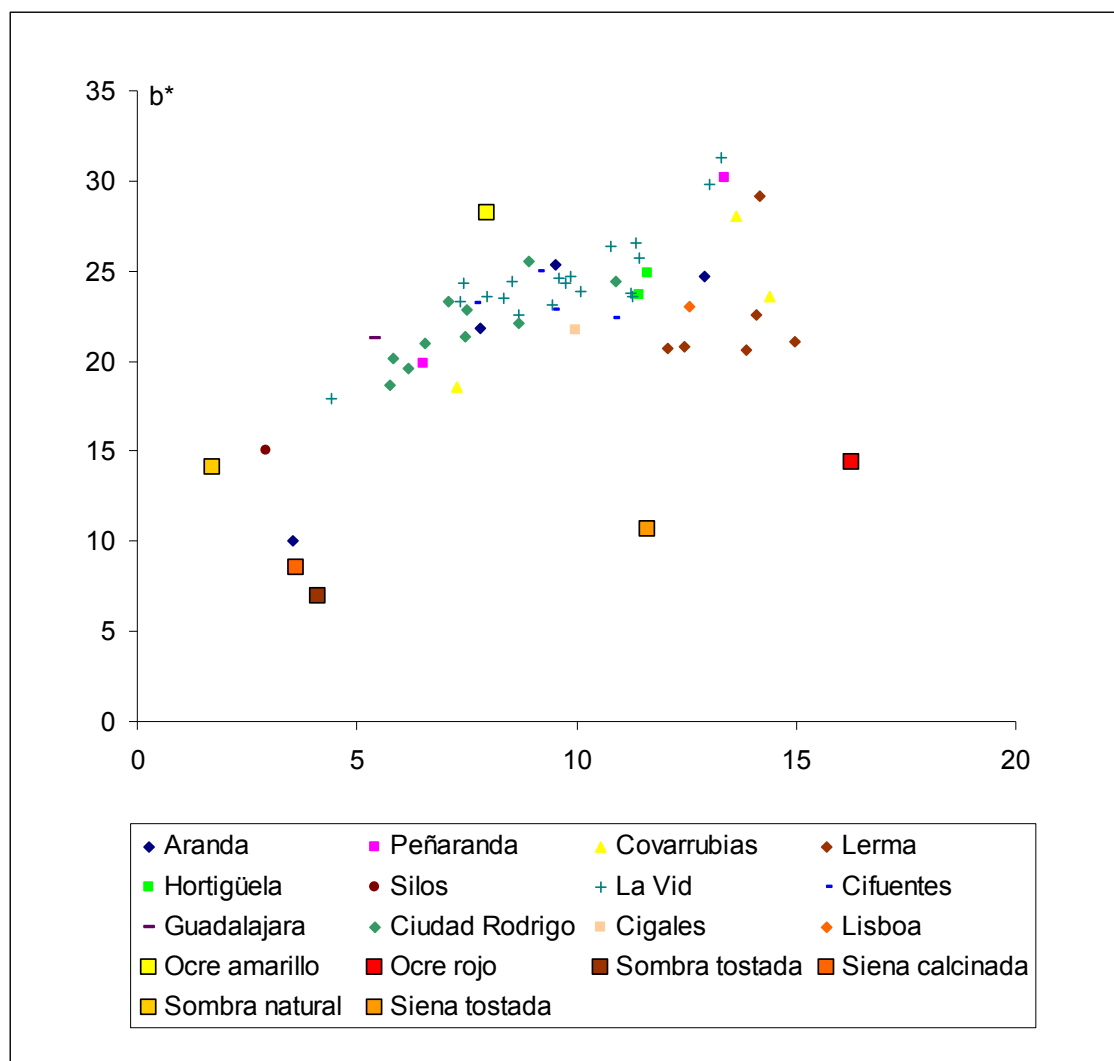


Fig. 289. Representación de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (verde-rojo) y  $b^*$  (azul-amarillo). Comparación localidades estudiadas con pigmentos históricos tomados de base de datos <http://goya.fmc.cie.uva.es> (copyright: A.C. Prieto-Colorado, E. Fernández-Sánchez, y M.A. González-Rebollo).

La mayor semejanza se encuentra con el ocre amarillo, las muestras de Lerma se asemejan más al ocre rojo mientras que la muestra de Silos al sombra natural. Hay que tener en cuenta que según la cantidad de pigmento utilizado se pueden alcanzar distintas tonalidades y que incluso puede existir una mezcla de estos por lo que esta comparación no ha de tomarse como concluyente sino como meramente orientativa. Aún así tiene cierta lógica que se asemejen más a los pigmentos que necesitan menos elaboración, ocre amarillo y ocre rojo que a los otros que resultan más costosos.

Estos pigmentos históricos difieren en el tipo de Fe que presentan, hematites o goethita, o en el grado de sílice u óxido de Mn que se encuentra en su composición por lo que es necesaria la complementación con otras técnicas. Los datos analíticos

obtenidos, no han sido del todo concluyentes a la hora de establecer el tipo de pigmento por lo que sería necesario un análisis futuro con otras técnicas que presente un mayor grado de detección como la espectroscopía Mössbauer o la radiación sincrotrón con MDRX, ya que la escasa cantidad de muestra y la complejidad de que los óxi-hidróxidos de Fe se encuentran en una matriz muy heterogénea hacen que sea necesario la utilización de esta metodología.

Tras examinar lo estudiado en esta sección se puede concluir que el primer condicionante del color es el pigmento utilizado seguido por la orientación de la fachada, aunque únicamente si esta se encuentra orientada al Sur.

## **6.2 Mineralogía**

En la mayoría de las muestras de pátina de los monumentos estudiados, la calcita y/o dolomita constituyen el mineral principal o más abundante. Por otra parte se observa que la presencia de un tipo u otro de oxalato de calcio o de hidroxiapatito varía de unas muestras a otras. Para facilitar la discusión se ha realizado una tabla resumen de la mineralogía presente en las muestras de los monumentos estudiados (Tabla 87).

Con el objetivo de comparar los resultados del estudio con los datos obtenidos de los antecedentes, se han realizado varios análisis porcentuales de la presencia de fosfatos y oxalatos en sus diferentes formas. Se han incluido únicamente los resultados relativos a la composición mineralógica y no los que proporcionaban datos de la presencia de elementos químicos. Por ello no se han introducido en la estadística los resultados en los que se detectaba la presencia de P con EDS, LIBS o EDXRF portátil que se discutirán más adelante.

De los resultados obtenidos, el 80 % de las muestras estudiadas en la tesis contenían oxalatos y el 49 % fosfato cálcico. En algunas de las muestras no se detectaba ninguno de los dos componentes por medio de DRX o FT-IR -aunque en alguna sí se puede inferir como se verá más adelante, a través de otras técnicas analíticas-, mientras que en todas las muestras utilizadas para realizar la estadística de los antecedentes presentaban alguno de los dos componentes. Por lo tanto y para partir de una base común se decidió realizar la estadística de los resultados de la tesis excluyendo las muestras de la fachada oeste de la Iglesia de San Juan, de la Colegiata de Santa Ana y las muestras 4,6 y 11 del monasterio de Santa María de La Vid.

Tabla 87. Tabla resumen de los monumentos estudiados y los principales minerales determinados en las pátinas muestreadas.

| Monumentos estudiados |  | Calcita | Dolomita | Ankerita | Cuarzo | Yeso | Whewellita | Weddellita | Hidroxiapatito |
|-----------------------|--|---------|----------|----------|--------|------|------------|------------|----------------|
| Aranda de Duero       | Iglesia de San Juan Bautista (muro absidial)     | X       |          |          | X      |      |            | X          | X              |
|                       | Iglesia de San Juan Bautista (fachada oeste)     | X       |          |          | X      |      |            |            |                |
|                       | Iglesia de Santa María                           | X       |          |          |        | X    | X          |            |                |
| Peñaranda de Duero    | Colegiata de Santa Ana                           | X       |          |          | X      |      |            |            |                |
|                       | Casa particular                                  | X       |          |          | X      |      | X          |            |                |
| Covarrubias           | Iglesia de Santo Tomás (fachada)                 | X       |          |          |        |      | X          | X          |                |
|                       | Iglesia de Santo Tomás (muro exterior)           | X       |          |          |        |      |            | X          |                |
| Lerma                 | Palacio Ducal                                    | X       |          |          | X      |      |            | X          | X              |
|                       | Monasterio de San Blas (fachada principal)       | X       |          |          | X      |      |            | X          | X              |
|                       | Monasterio de San Blas (fachada lateral)         | X       |          |          | X      |      | X          | X          | X              |
|                       | Arcadas de la Plaza de Santa Teresa              | X       |          |          | X      |      | X          | X          | X              |
|                       | Colegiata de San Pedro y San Pablo               | X       |          |          | X      |      | X          | X          |                |
|                       | Arco de la cárcel                                | X       |          |          | X      |      | X          | X          |                |
| Hortigüela            | Monasterio de San Pedro Arlanza. Izqda. puerta   | X       |          |          |        |      |            | X          |                |
|                       | Monasterio de San Pedro Arlanza. Drcha. puerta   | X       |          |          |        |      |            | X          |                |
| Silos                 | Monasterio de Santo Domingo de Silos             | X       | X        | X        |        |      | X          | X          |                |
| La Vid*               | 1 y 2  | X       |          |          | X      | X    |            |            | X              |
|                       | 3, 21, 22 y 23                                   | X       |          |          | X      |      | X          |            | X              |
|                       | 4,6 y 11   | X       |          |          |        |      |            |            |                |
|                       | 5  | X       |          |          | X      |      |            |            |                |
|                       | 12,16  | X       |          |          |        | X    |            | X          | X              |
|                       | 13   | X       |          |          | X      | X    | X          |            |                |
|                       | 14   | X       |          |          | X      | X    |            | X          |                |
|                       | 15,17  | X       |          |          | X      |      |            |            | X              |
| Cifuentes             | Iglesia del Salvador (fachada suroeste)          | X       |          |          |        | X    | X          | X          | X              |
|                       | Iglesia del Salvador (fachada suroeste, entrada) |         | X        |          |        |      | X          |            |                |
|                       | Convento de Santo Domingo (fachada suroeste)     | X       | X        |          | X      |      | X          |            | X              |
|                       | Convento de Santo Domingo (ábside lateral)       | X       |          |          | X      | X    | X          |            | X              |
| Guadalajara           | Palacio del Infantado                            | X       |          |          |        | X    | X          |            | X              |
| Ciudad Rodrigo        | Casa de los Vázquez                              |         | X        |          | X      |      | X          |            |                |
|                       | Iglesia de San Pedro y San Isidoro               |         | X        |          | X      |      | X          |            |                |
|                       | Capilla de la Tercera Orden                      |         | X        |          | X      |      | X          |            |                |
|                       | Hospital de la Pasión                            |         |          | X        | X      |      | X          |            |                |
|                       | Iglesia de San Agustín                           |         |          |          | X      |      | X          |            |                |
|                       | Catedral de Santa María                          | X       | X        | X        | X      |      | X          |            |                |
| Cigales               | Iglesia de Santiago                              |         |          |          | X      |      | X          |            | X              |
| Lisboa                | Monasterio de Los Jerónimos                      | X       |          |          |        | X    | X          |            | X              |

\*Dada la complejidad para la descripción de la localización de las muestras en el monasterio de Santa María de La Vid se ha optado por poner el número de muestra cuya localización se puede consultar en la figura 127 (pág. 250).

De este modo se obtiene que los **oxalatos**, en cualquiera de sus dos formas (whewellita y weddellita) o en ambas (dato tomado en este caso como una sola aparición), se encuentran en un **90%** y los **fosfatos** en un **55%**. Otros datos significativos de las relaciones porcentuales de las fases minerales quedan reflejados en la tabla 88 (columna A).

Si se efectúa este mismo análisis excluyendo las muestras de Ciudad Rodrigo -en las que se ha observado diferencias microscópicas notables con respecto al resto de muestras- se obtiene que los **oxalatos**, en cualquiera de sus dos formas (whewellita y weddellita), o en ambas (una sola aparición), se encuentran en un **88 %** y los **fosfatos** en un **62 %**.

Al igual que en el caso anterior otras relaciones porcentuales de las fases minerales quedan reflejadas en la tabla 88 (columna B). En cuanto a los resultados obtenidos de la estadística realizada teniendo en cuenta los datos recopilados en los antecedentes<sup>12</sup> se obtiene que los **oxalatos**, en cualquiera de sus dos formas (whewellita y weddellita) o en ambas (una sola aparición), se encuentran en un **97 %** y los **fosfatos** en un **19 %**. Al igual que en los otros dos casos el resto de relaciones se puede consultar en la tabla 88 (columna C).

Estas relaciones porcentuales quedan reflejadas de forma gráfica en las figuras 290-291.

<sup>12</sup> Para realizar esta última estadística se han tenido en cuenta los datos recopilados en los antecedentes sobre la aparición de oxalatos y fosfatos determinados por medio de las técnicas de DRX, Raman o FT-IR, es decir, no se han considerado los artículos en que el fósforo era identificado solo a través de EDS. Además se han computado únicamente las apariciones de oxalatos y/o fosfatos de calcio en monumentos y no las de afloramientos naturales. Los datos han sido pues, tomados de las tablas 8 -a excepción de los afloramientos naturales-, 9 -a excepción de las muestras sobre bronce y vidrio-, 12 y del Anexo 1. Hay ciertos monumentos en los que se menciona la aparición de oxalatos, como algunos de los referidos por **Del Monte et al. (1987)**, que no se han incorporado a la estadística por no saber los resultados de la mineralogía obtenida en el estudio, o como los de **Franzini et al. (1984)** que no precisa si en los 60 monumentos estudiados aparece toda la mineralogía descrita, y los resultados de **Del Monte y Sabbioni (1986)** que ya indican que el 30% de sus muestras presentan weddellita y el 10% whewellita. Para hacer el cómputo sólo se han incluido una vez los resultados de los monumentos que aparecían repetidos en publicaciones de los mismos autores, si estos resultados, en lo relativo a la mineralogía, eran similares, como es el caso de **Guidobaldi et al (1982, 1984)**, **Quaresima y Di Giuseppe (1996)** y **Quaresima et al (1996)**, y **Alvarez de Buergo et al (2000, 2002)**, que ya aparecen unificados en el Anexo 1, o los casos en que aunque no aparecen unificados por introducirse distintos monumentos en los trabajos o por destacar la singularidad de la repetición del estudio (**Alessandrini et al 1988** y **Realini et al 2005**), si se han tratado como un único resultado a la hora de realizar la estadística. También existen casos, como los de **Calia et al (2008 y 2011)**, en los que el trabajo más moderno, además de incluir nuevos estudios, vuelve a aportar los datos de los monumentos estudiados en el estudio más antiguo, por lo que estos datos también se han considerado una única vez.

La excepción la constituyen **Alessandrini et al (2000, 2002)** que a pesar de aportar resultados sobre el mismo estudio incluyen diferencias entre ellos por lo que se ha contabilizado dos veces. Tampoco se ha contabilizado para la estadística la presencia de fluorapatito (**Fassina, 2000**) ya que este autor relaciona su origen con un tratamiento moderno o la presencia de hidroxiapatito descrita por **Cardell et al (2009)** ya que por sus características microscópicas no parece tratarse de una pátina similar a la que nos referimos en este estudio. Sin embargo, si se ha incluido la presencia de fosfato cálcico descrita por **Navarro-Gascón et al (1996)**, aunque estos autores no lo incluyeran en la pátina propiamente dicha, a la vista de los resultados en las muestras tomadas para esta tesis en el Monasterio de Silos. Hay que tener en cuenta que se pueden dar casos en que en un mismo edificio se describan distintas capas indicando la composición mineralógica de cada capa (p. ej. **Guidobaldi et al 1982, 1984**) o que se describa varias veces la composición de la pátina encontrada en una misma fachada dependiendo de sobre que material se encuentre (p. ej. **Bruni et al 1996**), en tales casos la opción ha sido incluir todos los datos posibles. Asimismo en los casos en que se mencionaba de forma genérica la presencia de oxalatos se ha optado por contabilizarlos como si las dos fases estuviesen presentes.

Tabla 88. Porcentajes de aparición de fosfatos y oxalatos en las muestras estudiadas y en los antecedentes.

|   | A                  | B                              | C            |
|---|--------------------|--------------------------------|--------------|
|   | Todas las muestras | Sin muestras de Ciudad Rodrigo | Antecedentes |
| <b>Fosfatos sin oxalatos</b>                              | 10 %               | 12 %                           | 3 %          |
| <b>Del total de oxalatos:</b>                             |                    |                                |              |
| -oxalatos con fosfatos                                    | 50 %               | 57 %                           | 16,5 %       |
| -oxalatos sin fosfatos                                    | 50 %               | 43 %                           | 83,5 %       |
| <b>Del total de fosfatos:</b>                             |                    |                                |              |
| -fosfatos asociados a oxalatos                            | 82 %               | 81 %                           | 83 %         |
| -fosfatos sin oxalatos                                    | 18 %               | 19 %                           | 17 %         |
| <b>Del 100% de oxalatos aparecen:</b>                     |                    |                                |              |
| -en la forma de whewellita                                | 53 %               | 43 %                           | 24 %         |
| -en la forma de weddellita                                | 28 %               | 33 %                           | 30 %         |
| -en ambas formas  | 19 %               | 23 %                           | 46 %         |
| <b>Del 100% de fosfatos asociados a oxalatos aparecen</b> |                    |                                |              |
| -asociados con whewellita                                 | 55 %               | 53 %                           | 25 %         |
| -asociados con weddellita                                 | 28 %               | 29 %                           | 9 %          |
| -asociados con ambas formas                               | 17 %               | 18 %                           | 66 %         |

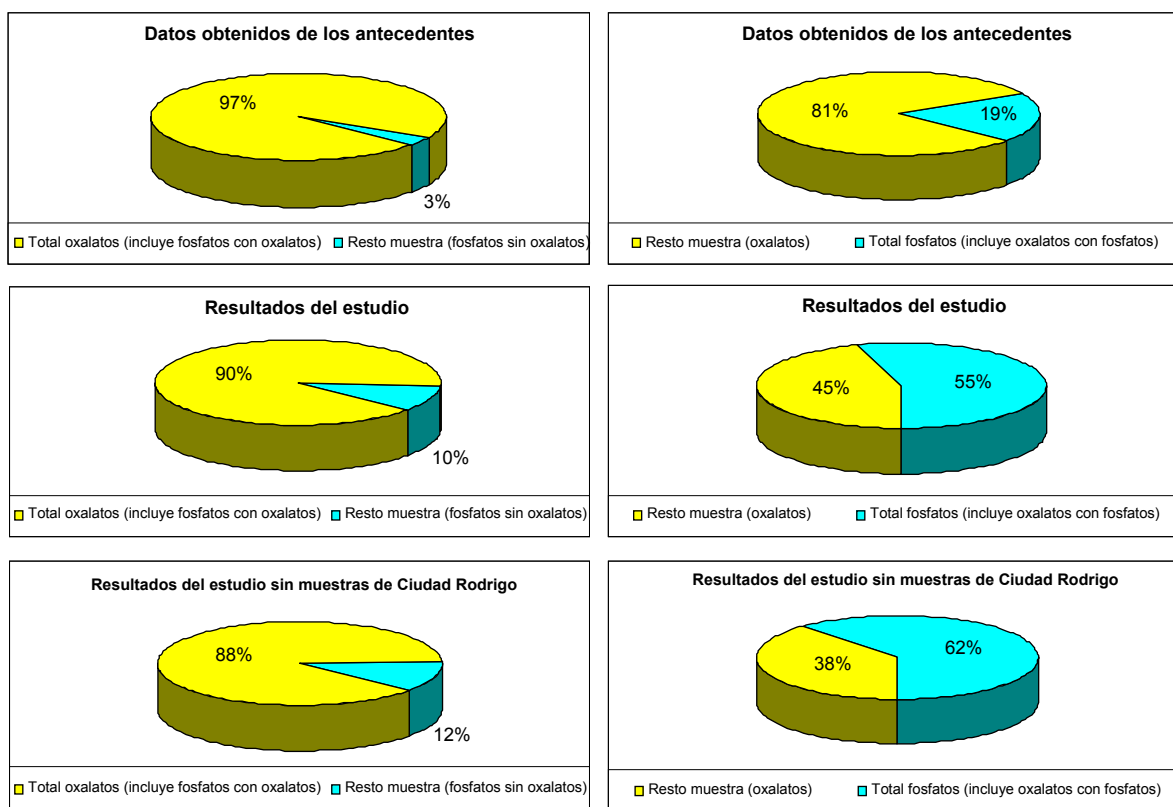


Fig. 290. Los gráficos de la columna de la izquierda muestran la proporción del contenido de oxalatos total frente al resto de la muestra, es decir, los oxalatos sin fosfatos, mientras que los gráficos de la columna derecha muestran el contenido total de fosfatos (incluyendo muestras con fosfatos y oxalatos) con respecto al resto de la muestra.



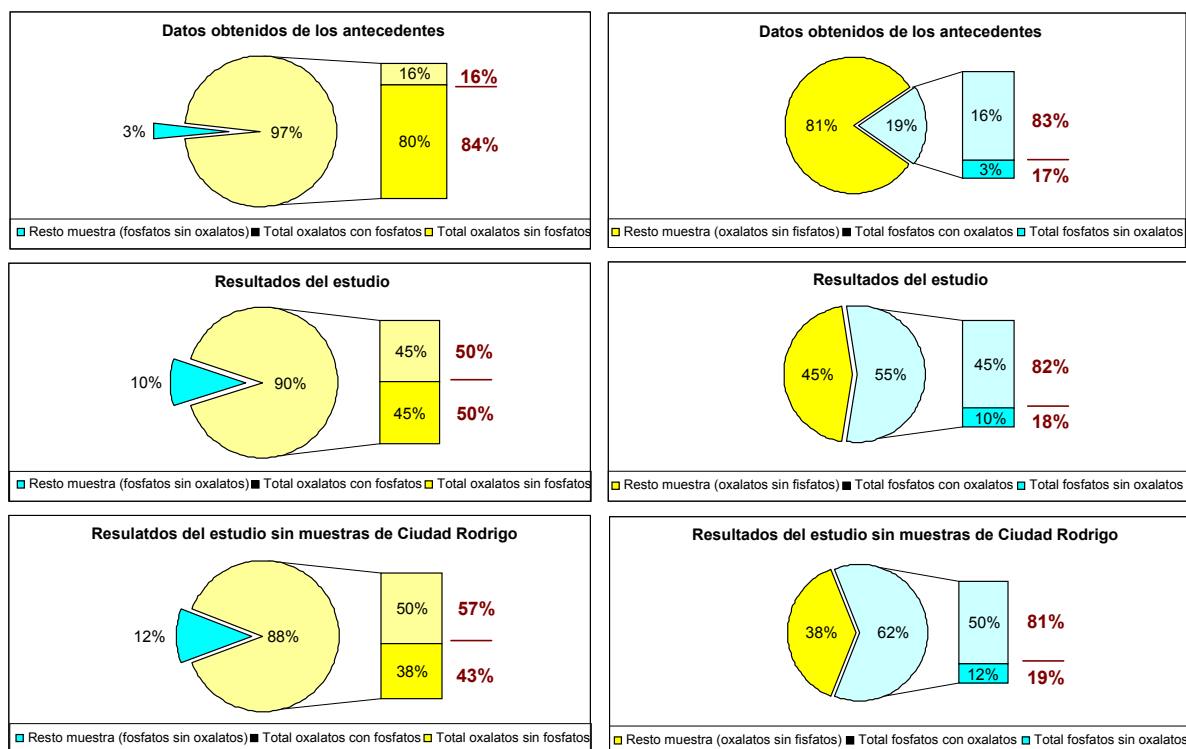


Fig. 291. Ampliación de la figura 290 en la que se separan los porcentajes puros de oxalatos y fosfatos del porcentaje de muestras en las que ambos se encuentran juntos. Los porcentajes en el interior de los gráficos y/o en negro se refieren al total de la muestra mientras que los porcentajes en rojo se refieren al total (100%) de oxalatos o al total (100%) de fosfatos.

No hay que olvidar, sin embargo, que en algunas ocasiones, aunque aparecen ambos oxalatos, la whewellita era el mineral mayoritario mientras que la weddellita aparecía de forma residual por lo que el porcentaje de oxalatos con whewellita podría haberse visto incrementado si se hubiera tenido en cuenta este factor.

Se puede observar cómo las muestras de la tesis presentan una mayor cantidad de fosfatos, tanto asociados a oxalatos como sin asociar a éstos, que la media de la bibliografía consultada. Si se compara, del total de fosfatos, los que se encuentran asociados a oxalatos y los que no, los porcentajes son muy similares para las tres poblaciones estudiadas (Fig. 291, columna de la derecha), mientras que, si se hace esta misma observación sobre el total de oxalatos queda claramente reflejado que la proporción de oxalatos sin fosfatos es mucho menor para las poblaciones de este estudio que para la población obtenida de la bibliografía (Fig. 291, columna de la izquierda).

Esto puede ser debido a dos factores que pueden estar diferenciados o actuar conjuntamente. Por un lado en las muestras de la tesis habría una mayor población de fosfatos y por otro cabe la posibilidad de que en algunos estudios anteriores la presencia

de fosfato pueda haber pasado desapercibida por las dificultades para su determinación o por no ser el objeto principal del estudio. Así hay trabajos en los que primaba el estudio de la presencia de oxalatos, de su origen y de las relaciones entre ellos, también existen estudios en los que únicamente se ha utilizado una técnica para caracterizarlos, por ejemplo no se ha realizado microscopía electrónica con EDS que podría haber revelado la presencia de P, y al realizar los análisis con DRX o con FTIR el fosfato ha pasado desapercibido. Esto es posible que suceda porque el fosfato cálcico tiene un bajo grado de cristalinidad y la presencia de weddellita enmascara al hidroxiapatito en algunos de los espectros de DRX porque sus líneas de difracción más intensas se encuentran muy próximas. La figura 292 contiene dos difractogramas: en el primero, (Fig. 292a) sí se puede distinguir la weddellita del hidroxiapatito, sin embargo sería aventurado confirmar su presencia en el segundo difractograma (Fig. 292 b). En otros casos es posible que el fosfato de calcio esté tan poco cristalizado que no sea posible detectar su presencia por medio de DRX.

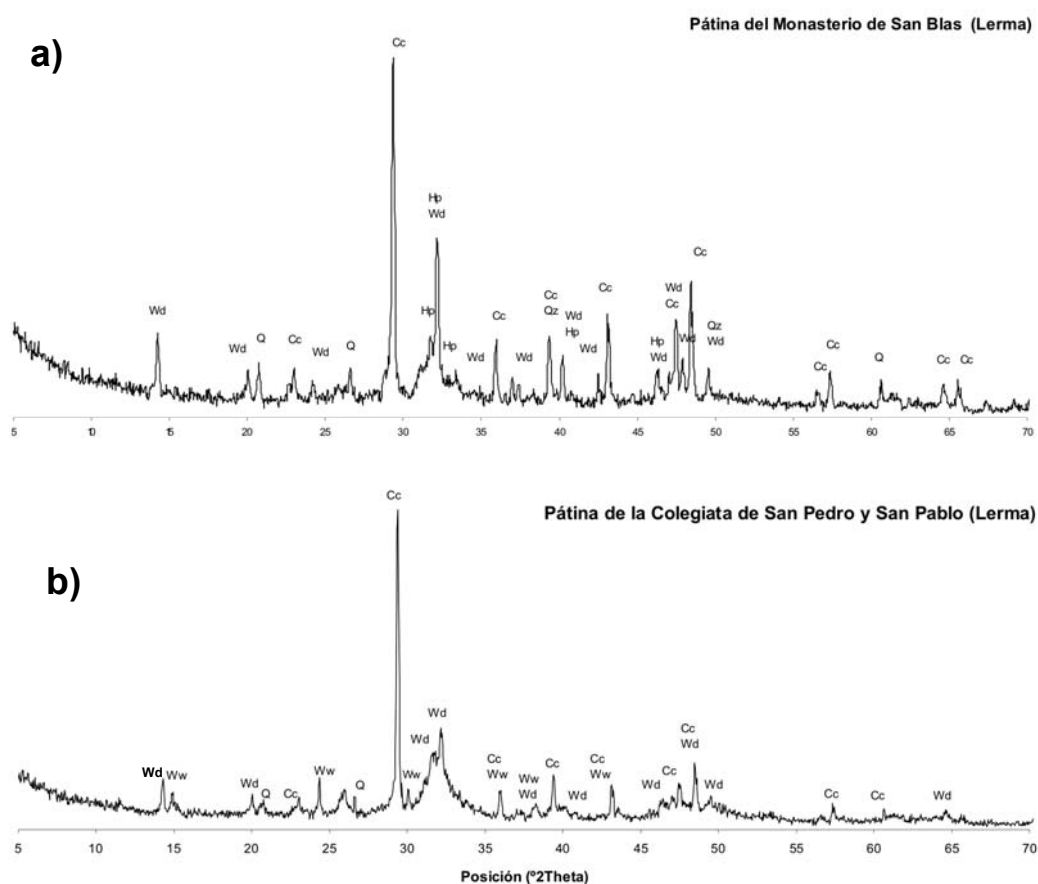


Fig. 292. a) Difractograma en el que es posible distinguir claramente la weddellita del hidroxiapatito; b) difractograma en el que no queda clara la presencia de hidroxiapatito. Cc: calcita, Hp: hidroxiapatito, Q: cuarzo, Wd: weddellita, Ww: whewellita.

Los fosfatos también pueden identificarse por medio de FT-IR (**Ślósarczyka et al., 1997**), mediante las bandas situadas a  $1092\text{ cm}^{-1}$  y sobre  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Ambas están atribuidas a las vibraciones de tensión (stretching) asimétricas  $\nu_3$  degeneradas del enlace triple P-O. La banda  $962\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de tensión simétricas  $\nu_1$  no-degeneradas del enlace P-O. Las bandas a  $601$  y  $571\text{ cm}^{-1}$  a los componentes de las vibraciones de flexión (bending)  $\nu_4$  degeneradas del triple enlace O-P-O, y las bandas del rango entre  $462\text{-}474\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con los componentes de las vibraciones de flexión  $\nu_2$  degeneradas del enlace doble O-P-O.

Las bandas alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  reflejan las vibraciones O-H, que son las mismas que las generadas por el  $\text{H}_2\text{O}$  presente en ciertos minerales, entre los que se incluyen los oxalatos de calcio o el yeso. Una desventaja de esta técnica es que en algunas ocasiones es difícil distinguir entre los dos oxalatos de calcio (**Alessandrini et al. 1989b**, **Bralia et al. 1989a**) debido a la complejidad mineral de las muestras. Las bandas P-O a  $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  podrían ser confundidas con las bandas del yeso ( $1115$  y  $1143\text{ cm}^{-1}$ ), así como las bandas del yeso a  $467$ ,  $600$  y  $669\text{ cm}^{-1}$  (**Anbalagan et al. 2009**) pueden ser confundidas con las señales de las vibraciones de flexión O-P-O. La presencia de silicatos ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ) (**Madejová, 2003**) también puede dar lugar a interpretaciones equívocas. La figura 293 muestra un espectro FT-IR de las muestras previamente analizadas con DRX. Las bandas del fosfato de calcio se pueden distinguir en las figuras 293a y b, pero la whewellita que se identificó previamente con DRX no es visible en la figura 293b quizás como resultado de su proporción más baja en comparación con la weddellita.

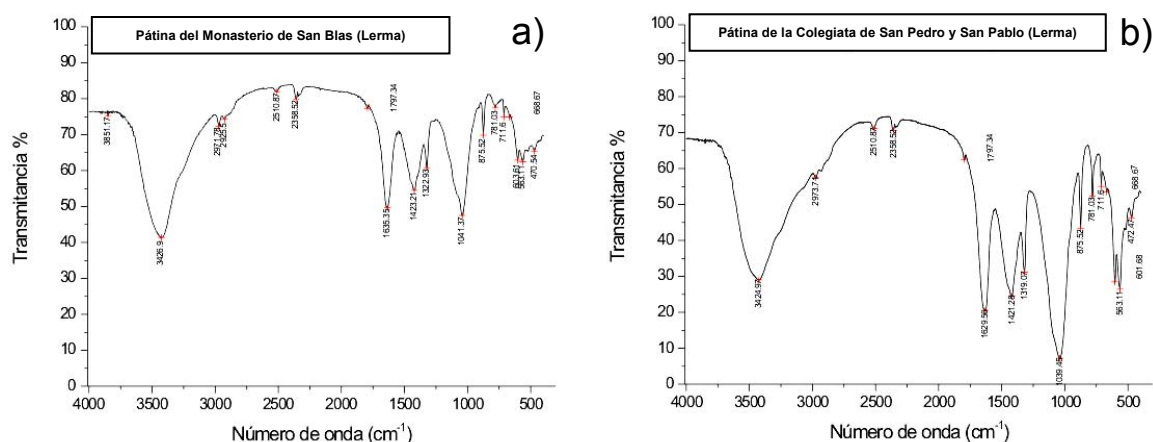


Fig. 293. Espectros FT-IR de las muestras previamente analizadas con DRX (Fig. 292). Las bandas del fosfato de calcio se pueden distinguir en a) y b), pero la whewellita que se identificó previamente con DRX no es visible en b).

Otro posible problema que puede surgir a la hora de utilizar esta técnica en la identificación de fosfatos es la preparación de la muestra. El polvo usado para preparar las pastillas de KBr se extrae a menudo con un bisturí o aguja de la superficie exterior del material sin profundizar en él para no contaminar la muestra con el substrato. Como hemos visto en los resultados obtenidos y como se discutirá más adelante en el apartado 6.3 se observa en las secciones microscópicas que en ocasiones el fósforo no se encuentra en la zona más externa, sino en la capa interna. Otro problema puede surgir si en vez de utilizar este método se utilizan las imágenes de una lupa binocular para determinar la zona de análisis, ya que en las imágenes obtenidas mediante luz reflejada es muy difícil distinguir la capa de fosfato de calcio de la de la calcita del substrato. El riesgo se encuentra en que si no se observa esta capa, sólo la capa externa anaranjada (que probablemente sea menos rica en fósforo), sea analizada, perdiendo de este modo la información que podría haber sido extraída de la capa interna. La figura 294 reproduce una imagen de una pátina obtenida con luz reflejada en la que sólo se puede distinguir la capa externa.

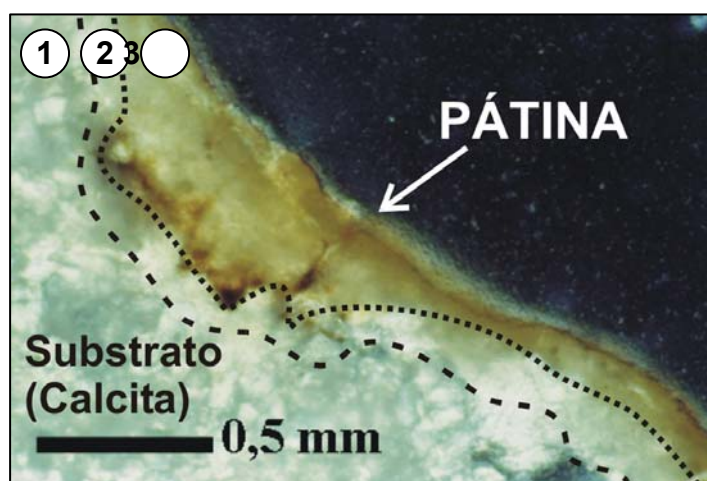


Fig. 294. Imagen tomada con luz reflejada en la que la línea de puntos marca la separación entre el límite de la capa naranja (1) y la capa interna (2) y la línea discontinua la separación entre la capa interna y el substrato (3).

Esto no quiere decir que todos los estudios anteriores estén sesgados, sino que en alguna ocasión se puede haber producido ese sesgo. Estos casos junto con aquellos en que realmente solo había oxalatos, hacen que exista esta desproporción.

Estos resultados permiten la posibilidad de realizar una primera distinción entre las pátinas: aquellas en las que además de otros componentes sólo se detectan oxalatos, y aquellas que tienen en su composición fosfatos asociados o no a oxalatos. Es importante resaltar que en todos los estudios realizados en Grecia existe la presencia de fosfatos, a excepción del de **Beloyannis y Mirtsou (1996)** mientras que en Italia y España es posible encontrar estudios en los que se refiere la presencia de fosfatos y estudios en los que no.

Por otra parte, se puede estudiar en que proporción aparecen las fases minerales de oxalato de forma aislada o de forma conjunta, así como la relación de los fosfatos con las diferentes fases de oxalatos. Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 295. Mientras que el estudio de la abundancia relativa de las fases de oxalatos ya se había abordado por varios autores, tal y como se ha expuesto en los antecedentes, el estudio de la relación entre los fosfatos y su asociación a una determinada fase de oxalatos de calcio o a ambos no se había llevado nunca a cabo.

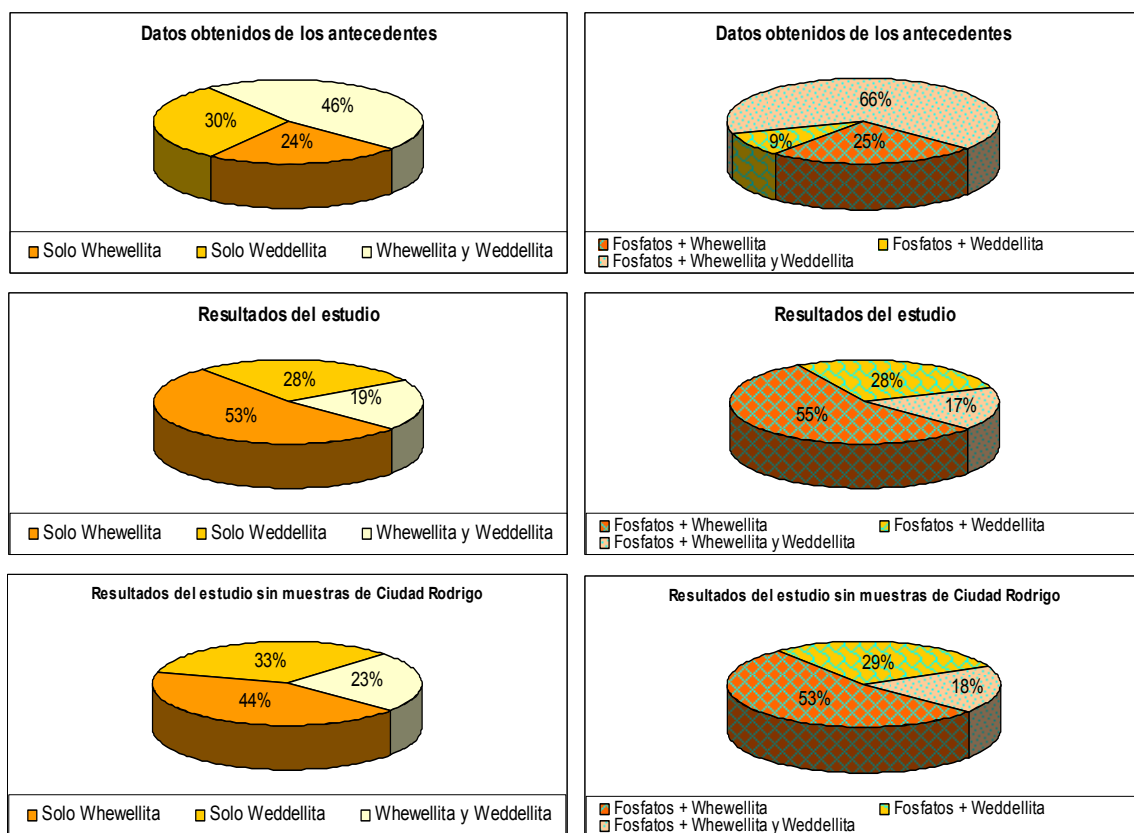


Fig. 295. Los gráficos de la columna de la izquierda muestran la proporción de las fases de oxalato que se encontraban en las muestras (sólo whewellita, sólo weddellita o ambas) con respecto al total de oxalatos, mientras que la columna de la derecha muestra en que proporción se asocian estas formas al 100% de fosfatos.

Si se analiza la estadística relativa a la bibliografía se observa cómo hay una distribución proporcionada de las fases de oxalatos. Aproximadamente la mitad de la muestra corresponde a la coexistencia de ambas fases mientras que la otra mitad se divide de forma prácticamente similar entre ambas. En los resultados de las muestras de la tesis la proporción de whewellita es, sin embargo, mucho mayor; aunque si se excluye de la muestra los datos de Ciudad Rodrigo la proporción entre ambas fases tiende a igualarse. No obstante, la suma de las proporciones de ambas por separado es mucho mayor que la proporción de la coexistencia de las dos fases.

Como se indicaba anteriormente también se puede observar como se relacionan los fosfatos con las fases de oxalatos. Así, en la bibliografía consultada, lo hacen con mucha más frecuencia con ambas fases y mucho menos con la forma aislada de weddellita, mientras que en los resultados obtenidos en esta tesis lo hacen más con la whewellita. Siempre teniendo en cuenta que la aparición de whewellita aislada es mucho mayor en este estudio que en la bibliografía, así como lo es también la existencia de la weddellita aislada.

Hay que señalar que la estadística de los resultados de la tesis no es coincidente con la estadística del total de la bibliografía, pero sí es relativamente similar a la proporcionada por **Del Monte y Sabbioni (1987)**. El hecho de que exista más proporción de whewellita podría justificarse por haberse producido una mayor tasa de transformación de la weddellita a whewellita dado que muchas de las muestras fueron tomadas a menos de un metro de altura del suelo por lo que los fenómenos de ascenso capilar de agua podrían haberlas afectado proporcionando la humedad necesaria para favorecer la transformación tal y como sugieren **Alunno Rossetti y Laurenzi Tabasso (1973)** y **Mazzeo et al. (1989)**.

Por otra parte, no se ha podido observar una relación clara entre la presencia relativa de los componentes y las orientaciones de las fachadas, aunque sí existe un mayor número de muestras con orientación oeste en las que no se ha detectado la presencia de oxalatos u fosfatos, y mayor cantidad de fosfatos y weddellita en las fachadas con orientación sur.

El hecho de que la weddellita sea relativamente más abundante en las fachadas con orientación sur es coincidente con las teorías de **Bralia et al. (1989b)** que afirman que la transformación de weddellita en whewellita no se realiza en condiciones anhidras,

algo coherente con el hecho de que las fachadas de orientación sur al tener mayores períodos de insolación mantengan una tasa de transformación en weddellita más bajas.

En cuanto a la relación con la edad de construcción, la presencia de oxalatos se detectaba en las muestras del siglo XV al XVIII mientras que la presencia de fosfatos sólo en las muestras pertenecientes a los siglos XVI y XVII. El monasterio de Santa María de La Vid es un claro ejemplo en el que en ninguna de las muestras pertenecientes al siglo XVIII (claustro) se ha detectado fosfato en cantidad relevante. No se encontraron muestras de períodos constructivos anteriores o posteriores durante las campañas de muestreo. Si se tiene en cuenta la posible transformación con el tiempo de weddellita en whewellita, las muestras más antiguas deberían ser más ricas en whewellita; sin embargo en este estudio se da la coincidencia de que las muestras más antiguas -iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (s. XV)- presentan una orientación sur y son más ricas en weddellita por lo que no ha sido posible comprobar este hecho.

Hasta ahora se ha centrado la discusión en la presencia de oxalatos y fosfatos y las diversas relaciones entre ellos, por ser los elementos distintivos de este tipo de pátinas, pero en los resultados obtenidos los oxalatos aunque estaban presentes no eran el componente mayoritario, siendo éste, en la mayoría de las ocasiones, la calcita. Sin embargo en algunos estudios, de la bibliografía consultada, sí que lo eran. Por ello, se podría introducir una especificación en la denominación o clasificación de las pátinas, distinguiendo las pátinas compuestas principalmente de oxalatos -por ejemplo las que se encuentran en el mármol de la catedral de Lucca (**Caponi y Codacci-Pisanelli, 1989**) o en el Baptisterio de Parma (**Bonazzi et al., 1989**)-, de las pátinas en las que existe la presencia de oxalatos pero en las que éstos no tienen por qué ser el componente mayoritario, y en las que hay cabida para otros componentes como la calcita, el cuarzo, o los minerales de la arcilla y, a su vez, distinguir si estas pátinas presentan fosfatos e incluso si existen pátinas ricas en fosfatos que aunque no presenten oxalatos sí compartan el resto de componentes mineralógicos.



### 6.3 Características microscópicas

En general las pátinas son continuas y con un aspecto exterior liso o ligeramente rugoso como las muestras del ábside del convento de Santo Domingo (Cifuentes), con excepciones como las pátinas de Covarrubias que presentan un aspecto grumoso. A veces el aspecto exterior de la pátina, a pesar de ser lisa, puede ser ondulado por adaptarse la pátina a la topografía del sustrato, como ocurre en el monasterio de Santo Domingo de Silos o en las pátinas del ábside del convento de Santo Domingo (Cifuentes). En las pátinas de Aranda de Duero esto se ve acentuado por la diferencia en el relieve del sustrato -arenisca- que proporcionan los granos de cuarzo (relieve positivo) con respecto al cemento calcáreo (relieve negativo). Con microscopía óptica no se suele observar una estructura interna definida, a excepción de alguna laminación, por ejemplo en el monasterio de San Pedro (Lerma) o en el Palacio del Infantado (Guadalajara), aunque sí se pueden llegar a distinguir capas en algunas muestras. Los resultados de la técnica SEM-EDS, sobre los que se discutirá más adelante, permiten establecer más claramente las capas y las diferencias entre ellas. En las muestras de Lerma, en la de Cigales y algunas muestras del monasterio de Santa María de la Vid es más fácil distinguir las capas con microscopía óptica que, por ejemplo, en las de Aranda, Peñaranda y Covarrubias, quizás debido al mayor espesor de las primeras. El espesor de la pátina no suele superar el milímetro. La capa más fácilmente distinguible con microscopía óptica es la capa denominada naranja y está presente en todas las muestras que han resultado ser pátinas de oxalatos y no una capa de suciedad (muestra de la fachada oeste de la iglesia de Santa María de Aranda de Duero) o de acumulación de arcillas (algunas de las muestras de Ciudad Rodrigo). Esta capa tiene un espesor medio de 50  $\mu\text{m}$ . Aún así en una misma pátina el espesor es variable, por lo general en un rango desde los 12  $\mu\text{m}$  hasta las 200  $\mu\text{m}$ . Hay excepciones como las pátinas de la fachada principal del monasterio de San Blas (Lerma) donde una sola de las capas (de nuevo la naranja) supera el milímetro. Los resultados del monasterio de Santa María de La Vid sirven para ejemplificar cómo el espesor de la pátina parece no depender del tipo de sustrato. Por un lado, si se compara el espesor de las muestras tomadas en la entrada al *cuarto nuevo* con el espesor de muestras de pátina localizadas sobre el mismo tipo de sustrato en otras zonas del monumento, éste es distinto siendo mayor el de las muestras de la entrada al cuarto nuevo. Por otro lado, existen muestras que

presentan un espesor parecido en el mismo edificio independientemente de si se encuentran sobre una arenisca o una caliza. Sí que parece haber cierta relación del espesor de la pátina con la importancia del edificio o del elemento constructivo; así la pátina del Palacio del Infantado (Guadalajara), alguna de las pátinas de Lerma y del monasterio de Santa María de La Vid presentan el mayor espesor de las analizadas. Por ejemplo, dentro de la ciudad de Lerma presentan mayor espesor las pátinas de los monumentos más importantes, la colegiata de San Pedro y el monasterio de San Blas. Se podría argumentar que la pátina del Palacio Ducal presenta un espesor menor, pero la muestra analizada de este edificio fue tomada de una fachada lateral con escasa relevancia. En relación con la relevancia de la fachada o del elemento constructivo se observa cómo dentro de una misma fachada -por ejemplo la fachada principal del *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid-, lo que implica la misma orientación y en este caso la misma época constructiva, presentan mayor espesor las pátinas que se encuentran en la zona ornamental de la entrada al cuarto nuevo que las que se encuentran en el resto de la fachada, quizás con el objetivo de dar mayor protección a estos elementos. Es más, en las pátinas de la entrada al cuarto nuevo existe una repetición de la secuencia de las capas, lo que podría indicar, asumiendo la hipótesis artificial del origen de la pátina, que ha existido una reaplicación.

En algunas muestras -*cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid, monasterio de San Blas (Lerma), colegiata de San Pedro (Lerma), iglesia del Salvador (Cifuentes), Palacio del Infantado (Guadalajara), iglesia de Santiago (Cigales), catedral de Santa María (Ciudad Rodrigo), monasterio de los Jerónimos (Lisboa)- es claramente distinguible con microscopía óptica una capa con carácter isótropo en la parte interna de la pátina, localizada debajo de la capa naranja y que se encuentra en contacto con el sustrato. El espesor medio de esta capa es de 120  $\mu\text{m}$  pero puede llegar a alcanzar 600  $\mu\text{m}$  como en el caso de la colegiata de San Pedro (Lerma). Esta capa presenta, en el caso del monasterio de Santa María de La Vid, en las muestras del *cuarto nuevo*, granos detríticos de cuarzo de tamaño medio de 250  $\mu\text{m}$  (Fig. 136 y 138 -pág. 261-). Este tamaño al ser considerable parece excluir la posibilidad de que proceda de polvo atmosférico, asimismo es de distinta composición al sustrato por lo que su origen parece artificial, es decir habría sido añadido a la pátina. Esto mismo ocurre en la capa naranja del Arco de la cárcel de Lerma (Fig. 86 -pág. 207-) en la que existen zonas en las que parece haberse añadido granos detríticos ( $\approx 500 \mu\text{m}$ ) para dar cohesión.

Mediante SEM es posible observar cómo la capa de carácter isótropo es una capa constituida exclusivamente por fosfato cálcico. De hecho, gracias al menor límite de resolución del SEM es posible distinguir esta capa interna compuesta únicamente por fosfato cálcico en otras muestras en las que no era posible distinguirla por medio de microscopía óptica, cómo es el caso de algunas de las muestras de las iglesias de San Juan (Fig. 27 –pág. 155-) y Santa María (Fig. 29a –pág. 156-) de Aranda de Duero o la iglesia de Santo Domingo de Cifuentes (Fig. 167a y b -pág. 300-).

En resumen se ha observado que las pátinas estudiadas pueden estar formadas por 1, 2 ó 3 capas principales. Estas capas, a veces, son distinguibles por microscopía óptica pero en otras ocasiones es necesaria la utilización del microscopio electrónico de barrido. En todo caso es necesario el uso de éste para determinar la composición de cada una de las capas. Por lo general las pátinas de este estudio están formadas por 1 ó 2 capas. Sólo hay un caso en el que se observan 4 capas, que son las muestras de entrada al *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de la Vid pero, como se ha indicado anteriormente, se trata de la repetición de una secuencia de dos capas.

Cuando lo que se encuentra es **una sola capa** se pueden dar dos situaciones, que en ella esté presente una cantidad considerable de P o que éste sea escaso o inexistente. Ambos casos se observan, por ejemplo, en las muestras del Monasterio de Santa María de La Vid (muestras del siglo XVII -con P- y del siglo XVIII -sin apenas P-). En todo caso el resto de elementos (Ca, Si, Al, Fe y K) sí que están presentes en esta capa.

En los casos en que son distinguibles las **dos capas** puede suceder que la capa interna sea rica en P y Ca pero que también estén presentes Al, K, Si y Fe, como ocurre en la colegiata de Santa Ana de Peñaranda de Duero, o que la capa interna esté constituida sólo por fosfato cálcico mientras que la capa externa, la capa naranja, presente en su composición Ca, Si, Al, P, Fe y K como elementos principales. En este caso la capa interna se caracteriza por su carácter isótropo, siempre y cuando tenga el espesor suficiente para ser reconocible por microscopía óptica -*cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid, monasterio de San Blas (Lerma), colegiata de San Pedro, iglesia del Salvador (Cifuentes), Palacio del Infantado (Guadalajara) e iglesia de Santiago (Cigales), catedral de Santa María (Ciudad Rodrigo), monasterio de los Jerónimos (Lisboa)-.

Cuando existen **tres capas** se pueden dar dos casos, o bien sucede como en la fachada principal del monasterio de San Blas (Lerma) y en la fachada principal del Palacio del Infantado (Guadalajara) en las que las características de las dos capas internas son similares a las de otras pátinas estudiadas en este estudio, pero en las que las características de la capa más externa son diferentes, lo que hace suponer que esta capa más externa puede haberse aplicado en tiempo posterior a la aplicación de la pátina original, o bien, ocurre como en el caso de la muestra de la fachada principal de la iglesia de Santa María (Aranda de Duero) en la que se puede observar mediante SEM-EDS una capa interna rica en fosfato cálcico pero que también comparte componentes de la capa naranja (Al y Si, aunque no Fe) y en la que luego hay una gradación en la presencia de ciertos elementos hacia el exterior, lo que permite dividir la parte externa en dos capas, que son bastantes similares a la capa naranja que se encuentra de forma individual en otras muestras, y en la que ya existe la presencia de Fe y K. De hecho en muestras de esta misma localidad (iglesia de San Juan) no se puede llegar a hacer esta distinción en tres capas pero sí se observa la gradación en la presencia de elementos siendo más elevado el contenido en Si, Al y Fe en el exterior mientras que el interior está enriquecido en P.

Esta gradación se suele producir dentro de la capa naranja, independientemente del número de capas que conforme la pátina, siendo más rica en P, en los casos en que el P está presente, hacia el interior, y aumentando la cantidad de Si, Al, K y sobre todo de Fe hacia el exterior. En algunos casos, como en la fachada de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias, se observa dentro de la capa naranja y mediante SEM la existencia de interlaminados de zonas ricas en Fe y zonas más ricas en Si, Al y P. En otros casos como en la pátina del ábside del convento de Santo Domingo (Cifuentes) esta laminación es tan marcada que se podría hablar de nuevo de la existencia de dos capas pero entremezcladas entre sí. En el caso de las muestras de la fachada sur de la iglesia del Salvador (Cifuentes) se vuelve a romper ligeramente el patrón definido según el cual la capa constituida únicamente por fosfato cálcico se encuentra en contacto con el substrato. Aquí se puede observar cómo la capa de fosfato cálcico se sitúa en el interior pero también aparece entremezclada con la capa externa.

El Ca está presente en todas las capas independientemente del número de capas que presenta la patina y del substrato pétreo sobre el que la pátina se apoye.

El caso de las pátinas de Ciudad Rodrigo es diferente del de los demás. Tal y como se explica en el capítulo de resultados 4.10 existe, en la mayoría de las muestras estudiadas, una pátina compleja, en parte natural en parte artificial. Lo más probable es que se aplicara una capa de escaso espesor que ha provocado que las arcillas que migraban del substrato (areniscas) quedaran retenidas en la parte externa en vez de haber sido arrastradas por proceso de lavado. Se infiere esta hipótesis como consecuencia de la distribución que presentan las arcillas, así las más internas se encuentran orientadas de forma perpendicular a la superficie externa mientras que las más externas junto con otros componentes (por ejemplo granos de cuarzo) se encuentran orientadas de forma paralela a la superficie. En todo caso se vuelve a constatar la influencia que la importancia del monumento tiene en el tipo de pátina, ya que únicamente se detecta la presencia de fósforo en cantidades relevantes y conformando una capa rica en fosfatos en la fachada sur y absidiolo de la catedral de Santa María.

El estado de conservación de la pátina a escala microscópica es bueno, solo se han podido observar fisuras con microscopía de fluorescencia en las muestras del ábside de la iglesia de San Juan (Aranda de Duero) -paralelas al contacto con el substrato-, en la fachada principal del Monasterio de San Blas (Lerma) -paralelas y perpendiculares al contacto con el substrato-, en la colegiata de San Pedro (Lerma) -perpendiculares al contacto con el substrato- y en el Palacio del Infantado (Guadalajara) -fisuras incipientes en la capa interna y perpendiculares al contacto con el substrato-. En las pátinas de la iglesia de Santiago (Cigales) también se observa alguna fisura pero de menor entidad. Es destacable como estas muestras que presentan fisuras coinciden con las áreas de los edificios en donde la pátina estaba más deteriorada a macroescala; así en la iglesia de San Juan y en el monasterio de San Blas las fisuras se localizan en los lugares donde existían procesos de descamado o desplacado del substrato, en la colegiata de San Pedro se relacionan con el deterioro antrópico y el Palacio del Infantado ha sufrido los efectos de la eliminación de las pátinas por intervenciones de limpieza siendo las muestras tomadas procedentes de los escasos restos que existían. En otras muestras las fisuras tenían menor entidad, ya que, de existir, sólo se apreciaban por medio de microscopía electrónica.

En muchas de las muestras se han encontrado pequeñas partículas formadas por óxidos de Fe o por óxidos de Fe y Ti. Estas partículas podrían estar asociadas con la presencia de arcillas o con la adición de algún tipo de pigmento ocre. Sin embargo existen otras partículas o pequeñas laminaciones no tan comunes y enriquecidas en determinados elementos, como son Ba y S (posible sulfato de bario) -fachada principal de la iglesia de Santo Tomás (Covarrubias), fachada principal del monasterio de San Blas (Lerma), arcadas de la plaza de Santa Teresa (Lerma), zona 16 del monasterio de Santa María de La Vid, iglesia de Santiago (Cigales), monasterio de los Jerónimos (Lisboa)- o sólo de Ba (posible óxido o hidróxido de Ba) -fachada oeste de la iglesia de San Juan (Aranda de Duero), monasterio de Santo Domingo de Silos-. El Ba podría provenir de algún producto utilizado como consolidante o de restos machacados de cerámicas que hubieran sido utilizadas como pigmento (**Pérez Rodríguez et al. 2004**). También existen pequeños enriquecimientos en Pb -colegiata de San Pedro (Lerma), Arco de la cárcel (Lerma), zonas 1, 2, 5 y 17 del monasterio de Santa María de La Vid y monasterio de los Jerónimos (Lisboa)-.

A veces se detecta algo de Sr -colegiata de San Pedro (Lerma), fachada principal de la iglesia de Santo Tomás (Covarrubias), iglesia de Santiago (Cigales), monasterio de Santo Domingo de Silos] asociado en todos los casos a los compuestos de Ba salvo en el caso de la colegiata de San Pedro (Lerma) en la que el Sr se distribuye de forma más homogénea y el Pb se encuentra hacia el exterior.

Por último en algunas muestras se ha encontrado la presencia de Cu y Zn -monasterio de Santo Domingo de Silos, zona 5 del monasterio de Santa María de La Vid- o sólo de Zn (zona 1,2 del Monasterio de Santa María de La Vid) o de Cu y Zn con otros elementos como Cr, Ni y Mn (zona 17 del monasterio de Santa María de La Vid) pudiendo el Mn relacionarse con la presencia de Fe y Ti. En el caso del monasterio de Santa María de La Vid estas muestras también tienen Pb lo que hace pensar que se trata de algún tipo de contaminación, probablemente procedente de combustibles fósiles, aunque esta teoría entra en controversia con el hecho de que el Monasterio de Santa María de La Vid es uno de los monumentos más aislados del tráfico rodado de los que se han estudiado en esta tesis. Aún así no se trata de casos aislados ya que hay otros autores que también detectan la presencia mediante EDS de estos elementos en sus estudios. Así **Guidobaldi et al. (1982)** sí mencionan la

presencia de Sr y Zn, **Fassina (1995)** de Pb y Ba, **Campos-Suñol et al. (2008)** de Pb junto con Zr y Cr, y **Casarino et al. (1996)** de Ba.

El hecho más destacable del estudio microscópico ha sido el hallazgo de capas ricas en fosfato cálcico. De hecho el fosfato cálcico se ha encontrado con diferentes morfologías y texturas y con distinta abundancia relativa. Cuando aparece en poca proporción lo hace de manera puntual en forma de agregados -monasterio de San Pedro Arlanza (Hortigüela)-. Hay veces que se concentra en forma de agregados a pesar de encontrarse distribuido por toda la pátina como en el convento de Santo Domingo (Cifuentes). Cuando aparece en suficiente cantidad se pueden distinguir, en el estudio de lámina delgada, dos tipos de texturas:

**Textura filamentosa:** fachada principal de la iglesia de Santa María (Aranda de Duero), muestras de la iglesia de San Juan (Aranda de Duero), Colegiata de Peñaranda de Duero, fachada principal del monasterio de San Blas (Lerma), colegiata de San Pedro (Lerma), entrada sur de la iglesia del Salvador (Cifuentes), iglesia de Santiago (Cigales) y monasterio de los Jerónimos (Lisboa).

**Textura esponjosa:** fachada principal del Monasterio de San Blas (Lerma) (esponjosa), en la entrada al cuarto nuevo del Monasterio de Santa María de La Vid y en las zonas 15, 16, 17 (esponjoso), parte interna de algunas zonas de la iglesia del Salvador (Cifuentes) y en la iglesia Parroquial de Santiago (Cigales).

Ambas texturas presentan una elevada porosidad. En la figura 90 (pág 209) de la pátina del monasterio de San Blas (Lerma) se observan sendos ejemplos de estas texturas. La textura filamentosa se observa más claramente en el contacto con el substrato y se desarrolla sobre cristales de calcita y no sobre cristales de cuarzo (p. ej. muestras de Aranda y Peñaranda de Duero) o de dolomita (p. ej. iglesia del Salvador, Cifuentes), lo que sugiere que o bien el fosfato cálcico está reaccionando con la calcita o dolomita o bien que el precursor del fosfato haya reaccionado con ésta. Este efecto corrosivo del fosfato de calcio sobre cristales de calcita también lo hacen notar **Polikreti y Maniatis (2003)** que describen la interfaz entre la capa de fosfatos y el mármol y la caliza estudiados como con abundantes cavidades, con pérdida de cristales del mármol y con la existencia de bordes corroídos.



Cuando el fosfato cálcico no llega a formar una capa individualizada del resto de los componentes se observan acumulaciones de éste con un aspecto entre fibroso y esponjoso como por ejemplo sucede en las pátinas de las zonas 3, 4 y 5 del *cuarto nuevo* de Santa María de La Vid y en la pátina de la fachada sur de la Catedral de Santa María (Ciudad Rodrigo). El hecho de observar estas texturas hizo reconsiderar la interpretación de los espectros, obtenidos mediante análisis Raman al medir una muestra del monasterio de San Blas, como correspondientes al pigmento negro marfil (Oujja et al. 2011). Para corroborarlo se aplicó pigmento negro marfil (0,6 g de negro marfil disueltos en 4 g de aceite de linaza<sup>13</sup>) sobre una caliza y se observó su textura con microscopía óptica y SEM, y se analizó con EDS. La figura 296 muestra cómo tras aplicar negro marfil en la superficie de la piedra ésta adquiere un color negro que no se corresponde con el color naranja de la pátina y tampoco se corresponde con el color blanco que presenta el fosfato cálcico observado con la lupa.

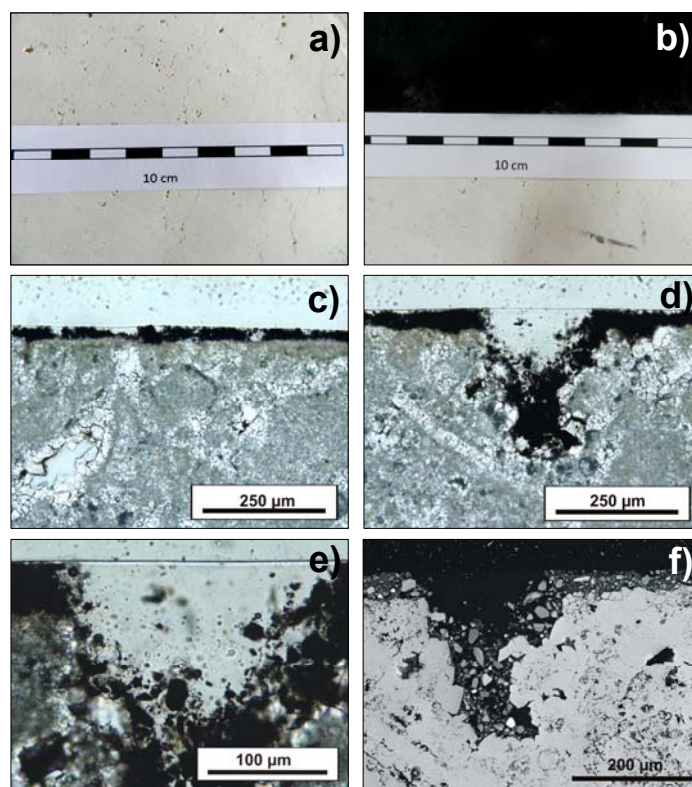


Fig. 296. a) Muestra de daliza antes de ser aplicado el pigmento negro marfil, b) misma muestra tras la aplicación del pigmento en la parte superior (la superficie queda coloreada de negro), c) y d) aspecto en sección transversal (microscopía óptica, nicoles paralelos), el color es negro y rellena las oquedades (d); e) es un detalle de d) donde se observan partículas de forma irregular que constituyen el pigmento, f) imagen SEM-BSE de la misma zona que d) en la que se aprecia mejor la morfología de las partículas. a), c), d) y f): **Imágenes de Vázquez-Calvo et al. (2012).**

<sup>13</sup> Proveedor del pigmento negro marfil: Consolor Bellas Artes, S.L.; proveedor del aceite de linaza: CTS.

En la figura 297 se observa cómo la textura y la forma de las partículas no se asemeja a ninguna de las texturas descritas en esta tesis. Por lo tanto las bandas atribuidas al negro marfil ( $1580$  y  $1325\text{ cm}^{-1}$  como bandas de vibración del carbono y  $961\text{ cm}^{-1}$  como la banda de vibración de tensión simétrica  $\nu_1(a_1)$  de  $\text{PO}_4^{3-}$ ) podrían ser reinterpretadas del siguiente modo: las bandas del carbono  $1325$  y  $1580\text{ cm}^{-1}$  podrían ser indicativas de la presencia de compuestos carbonáceos posiblemente originados por la contaminación causada por el tráfico, y la banda de vibración de tensión simétrica  $\nu_1(a_1)$  de  $\text{PO}_4^{3-}$  más la banda  $780\text{ cm}^{-1}$  debida a la emisión de luminiscencia del hidroxiapatito podrían ser interpretadas como hidroxiapatito o simplemente fosfatos de calcio.

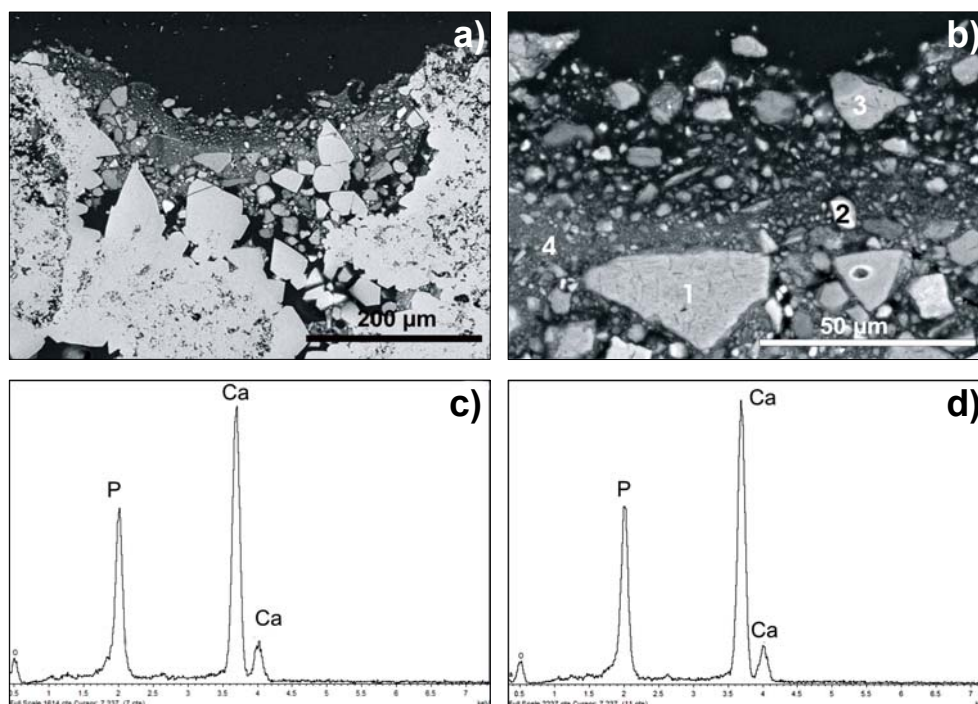


Fig. 297. a) Imagen SEM-BSE en sección transversal del pigmento negro marfil y su contacto con la pátina; b) imagen de detalle de la anterior donde se muestran las partículas analizadas; c) y d) espectros EDS de las partículas 1 y 2. Ambas son ricas en P y Ca. a) y b) imágenes de Vázquez-Calvo et al. (2012).

Al igual que las características texturales de las pátinas hacen desestimar la aplicación del pigmento negro marfil, la textura filamentosa podría ser interpretada como la reminiscencia de filamentos orgánicos, lo que indicaría la existencia en el pasado de microorganismos filamentosos que se habrían mineralizado en fosfato cálcico.

Para evaluar la validez de esta hipótesis se llevó a cabo un estudio siguiendo la metodología necesaria para conservar las muestras biológicas (**Wierzchos y Ascaso, 1994**) que consiste en fijar los fragmentos con un 3,25 % de glutaraldehído seguido de un 1 % de  $\text{OsO}_4$  y después deshidratarlos con etanol y embutirlos en la resina LR-white. Tras la polimerización, los bloques embebidos en la resina son pulidos, recubiertos con grafito y observados con un microscopio DMS 960 SEM. De este modo se observa en las muestras del monasterio de San Blas que la pátina no contiene microorganismos vivos o restos de éstos (Fig. 298). Sin embargo, sí se pueden observar organismos en la parte de detrás de la muestra, es decir, en la parte del substrato que estaba colonizado y por donde fue fácil separar la muestra de la fachada debido al deterioro producido por estos organismos. A pesar de la ausencia de éstos o de sus restos podría pensarse que la mineralización no ha dejado resto de los microorganismos. Sin embargo, la capa fosfática tiene un gran espesor por lo que la mineralización debió ocurrir bajo una colonización microbiana extensiva y de larga duración. Los monumentos se encuentran en áreas rurales no muy afectadas por la contaminación urbana, lo que favorece la supervivencia de estos organismos como atestigua la colonización microbiológica observada en el substrato pétreo. Por lo tanto si los microorganismos hubieran estado relacionados con la formación de la capa fosfática tendría que ser posible el reconocimiento de organismos vivos o de sus restos, por lo que se infiere que no fueron la causa de la presencia de fosfato cálcico.

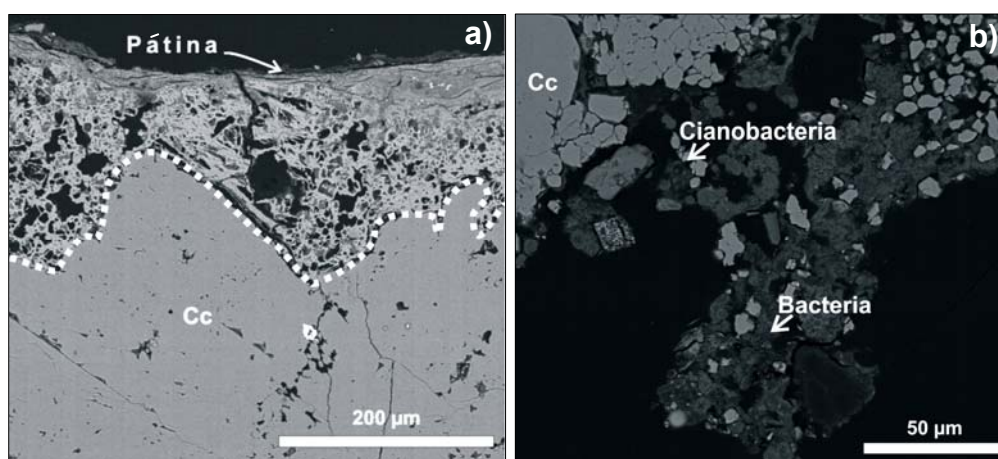


Fig. 298. a) imagen SEM-BSE de la muestra del Monasterio de San Blas estudiada por el método de **Wierzchos y Ascaso (1994)**. a) Muestra la pátina, en la que no se observan microorganismos ni restos de éstos y b) muestra la zona del substrato colonizada por microorganismos, y que conforma la superficie de despegue de la muestra del resto del substrato pétreo. a) y b) imágenes de **Vázquez-Calvo et al. (2012)**. Cc: calcita.

Además este aspecto filamentosos se define al observar las secciones en lámina delgada, es decir, en dos dimensiones. Sin embargo, cuando se observan estas mismas áreas en tres dimensiones se puede llegar a apreciar, como sucede en la figura 48 (pág 173) del estudio de un fragmento de la pátina de la colegiata de Peñaranda de Duero, que lo que parecen filamentos en dos dimensiones, son en realidad secciones de una masa que engloba otros cristales como los de calcita. En esta imagen en concreto se observa el molde dejado por un cristal de calcita que antes de desprenderse se encontraba rodeado por una masa de fosfato cálcico. Si el cristal de calcita hubiera permanecido, lo único que se hubiera podido observar es la forma filamentosos y no la morfología real de la capa.

Si comparamos los resultados obtenidos con los de otros autores se observa que el rango de espesor de las pátinas se corresponde con el que proporcionan la mayoría de los autores que han investigado sobre este tema. De hecho el espesor medio se asemeja mucho al espesor que definen **Franzini et al. (1984)** para la que denominan película de oxalatos sobre monumentos, y difiere de los que denominan depósitos naturales de oxalato cálcico de menor espesor. No se ha podido definir claramente la distribución de los tipos de oxalatos. Por medio de microscopía petrográfica no se ha podido establecer su distribución debido a su reducido tamaño y a que se encontraban mezclados con el resto de los componentes. Una opción para intentar distinguirlos hubiera sido realizar estudios en secciones ultradelgadas tal y como realizan, por ejemplo, **Giamello et al. (2004)**. Esto no se realizó por diversas causas; en primer lugar la mayoría de los estudios no están realizados con esta técnica por lo que no sería posible compararlos, por otra parte los autores que han realizado este tipo de estudio presentan escasas imágenes que sirvan como referencia y por último y no menos importante, en esta técnica es difícil controlar el espesor de la lámina y puede llegar a perderse la muestra, con lo que ello puede conllevar dadas las limitaciones existentes para muestraer cuando se trabaja dentro del campo de patrimonio. Además el objetivo de la tesis no se centraba tanto en el estudio de los oxalatos como de la pátina en su conjunto. En cualquier caso no se descarta el rebajar el espesor de las láminas ya existentes y utilizarlas para posteriores estudios. También se ha intentado distinguirlos por medio de SEM pero los oxalatos no presentaban cristales bien definidos que permitieran discriminarlos por su sistema de cristalización y tal como indican **Alaimo et al. (1996)** no es posible distinguir la whewellitita de la weddellitita mediante SEM por la diferencia

de su número atómico ya que éste es muy similar (la diferencia de los números atómicos es lo que permite los contrastes en la escala de grises que diferencian unos minerales de otros) siendo 0,117 para la weddellita y 0,123 para la whewellita.

Se ha podido observar que en las pátinas estudiadas, aunque presentan oxalatos, éstos no constituyen el componente principal. Por esta razón no presentan la misma textura que las capas de oxalatos encontradas sobre ladrillos descritas por **Giamello et al. (2011)** o por **Colombo et al. (1996)**, en las que sí son el componente principal. En relación a esto se podría tomar en consideración la clasificación de **Droguini et al. (2009)**, en la que consideran “film” (película) de oxalato de calcio aquel en el que éste es el “binder” (aglutinante). Sin embargo, y debido a la vinculación que existe desde hace años entre el término pátina y/o película (film) con los oxalatos habría que incluir ciertas matizaciones que se discutirán más adelante. Hay otras pátinas que contienen oxalatos, por ejemplo, las estudiadas en afloramientos de Australia por **Watchman y Campbell (1996)** que no muestran las mismas características microscópicas que las pátinas encontradas en monumentos lo que prueba que, el hecho de que contengan oxalatos, no quiere decir que tengan características similares por lo que habría que distinguir las pátinas artificiales que contienen oxalatos de las naturales que también los tienen.

Entre las similitudes que existen entre las pátinas estudiadas y otros trabajos de pátinas en monumentos se puede destacar la existencia de la capa naranja-marrón y la presencia común de elementos como Ca, Si, Al, Fe, K y Mg. Sin embargo, la descripción de una capa de fosfatos con características similares (textura filamentosa o esponjosa) a algunas de las muestras estudiadas en esta tesis es más común en las muestras analizadas en Grecia -p. ej.: **Kouzeli et al. (1989)**, **Kouzeli y Toliás (1996)**, **Kouzeli et al. (1996)**, **Polikreti y Maniatis (2003)**- que en las italianas. De hecho **Polikreti y Maniatis (2003)** describen una capa externa con la presencia de Ca, Al, Si y P, Mg, S y Fe de la que indican que el P proviene de contaminación de la capa interna (formada por fosfato cálcico) sin tener en cuenta por tanto la posibilidad de que en la capa externa el P sea otro componente mezclado con el resto de los constituyentes de la capa. Pero no sólo en las muestras griegas se da esta textura sino que también se ha descrito en el Mausoleo de Alicarnaso, que, aunque conservado en el Museo Británico, se encontraba al SO de Turquía. De hecho **Gratzu et al. (1989)** que describen estas muestras fueron probablemente los primeros autores en mostrar una imagen SEM de

una capa compuesta por fosfato cálcico la cual describen como espumosa, descripción parecida a la de esponjosa que se ha dado en esta tesis. También destacan el carácter isótropo de la capa con microscopía óptica y la presencia de una capa anaranjada por encima de esta capa.

Con respecto a la comparación con las muestras italianas, lo que sucede es que cuando existe fósforo, éste suele estar mezclado en una capa con el resto de los componentes como, por ejemplo, sucede con alguna de las pátinas descritas por **Alessandrini et al. (1988)**, **Alessandrini et al. (1989b)**, **Salvadori y Realini (1996)**, **Rampazzi et al. (2004)**, **Calia et al. (2008)** y **Calia et al. (2011)**. En el caso de la iglesia de S. Giorgio (Melpignano) **Calia et al. (2008)** y **Calia et al. (2011)** hablan de la presencia de fosfatos aunque no distinguen una capa interna compuesta por fosfato cálcico. Sin embargo, observando las imágenes de esta muestra en sus trabajos sí que parece existir una capa interna de carácter isótropo más rica en fosfatos. Aún así, sí es destacable que en muchas de las pátinas de oxalatos descritas en Italia el fósforo no está presente. Hay algún caso como los de **Guidobaldi et al. (1982 y 1984)** en los que se describe una capa interna formada por fosfatos de calcio (Arco de Séptimo Severo, “colonnace” del foro de Nerva) aunque en estos trabajos no presentan imágenes para poder ver su textura. Sin embargo, en la figura 6 (Arco de Saturno), de **Guidobaldi et al. (1982)** y en la figura 2 de **Guidobaldi et al. (1984)** se observa la presencia de una capa compuesta por sílice amorfa que penetra hacia el interior. Su morfología es similar a la textura fibrosa descrita para el fosfato cálcico en esta tesis. Esto hace cuestionarse si hubiera podido existir algún tipo de reemplazamiento de un compuesto por otro (fosfatos por silicatos) o un proceso que haya dado lugar a morfologías semejantes con distintas composiciones químicas.

En cuanto a las determinaciones semicuantitativas mediante EDS existen pocos trabajos en los que se presenten datos. Entre los que sí lo hacen destacan los datos de  $P_2O_5$  (6,86 % en las primeras 60  $\mu m$  y 8,64% hasta los 300  $\mu m$ ) que presentan **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** y 44,3 % de la capa interna detectado por **Polikreti y Mainaitis (2003)**. Este porcentaje de alrededor de un 7%, expuesto por **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)**, es un rango normal para las muestras analizadas en esta tesis, porcentaje que se incrementa cuando lo que se analiza es la capa aislada de fosfatos, alcanzando el 28%.

La difícil determinación de la capa de fosfatos sin el uso del SEM puede dar lugar a ciertas confusiones; por ejemplo, en **Vázquez-Calvo et al. (2007)** se caracteriza, en una muestra del Palacio del Infantado (Guadalajara), esta capa como una capa de yeso. En efecto la capa presenta cristales de yeso debido a procesos de deterioro del sustrato pero está constituida principalmente por fosfatos lo que se pudo comprobar en el estudio mediante SEM realizado posteriormente. Del mismo modo cuando **Sabatini et al. (2000)** presentan una estratigrafía tipo de referencia para establecer cómo efectuar una limpieza, y muestran una imagen tomada con microscopía óptica hablando de una capa interna de sulfatos, podría ser plausible que ésta también tuviera fosfatos pero que no hayan podido ser determinados por DRX y que al no usar SEM hayan pasado desapercibidos. No se pretende descalificar el trabajo de **Sabatini et al. (2000)** que es seguro examinó exhaustivamente sus muestras, sino hacer ver cómo la falta de datos podría llegar a confundir una capa propia de la pátina con una capa de deterioro. Asimismo, si se examinan, por ejemplo, las imágenes obtenidas mediante estereomicroscopía por **Fassina et al. (1996)**, surge la duda de si empleando otros métodos se podría haber obtenido una mayor información. De ahí la importancia de utilizar siempre las técnicas más adecuadas para la caracterización de las pátinas. Otro problema que pudiera darse, aunque no se ha podido comprobar, es la confusión de la capa de fosfatos con una de oxalatos; así, **Argemí et al. (2002)** muestran una imagen con nícoles cruzados de la muestra del Arco de Berá en la que se observa lo que denominan el biodepósito de oxalatos. Indican que la capa de oxalatos con nícoles cruzados tiene una apariencia gris, casi negra característica de minerales isótropos. En algunas muestras el contacto entre líquen y piedra, la baja birrefringencia y el oscurecimiento son más marcados. Señalan que estas propiedades ópticas corresponden a la weddellita (identificada por DRX). Debido a su estructura cristalográfica y a su baja birrefringencia señalan que se comporta prácticamente como un material isótropo lo que puede acentuarse con la existencia de componentes orgánicos no cristalinos. Además indican que se observan dentro de esta capa numerosas partículas, concentradas hacia la zona media y el exterior de la capa, beis o amarillas de alto relieve que interpretan como cristales de calcita. Sin haber podido observar la lámina delgada, teniendo en cuenta los datos de otros autores que indican que los oxalatos tiene alta birrefringencia (p. ej. **Gratzu, 1986**) y asumiendo una interpretación aventurada, pareciera que los cristales identificados como de calcita son de weddellita y que la masa



isótropa pudiera corresponder a una capa de fosfatos, o muy probablemente a materia orgánica, teniendo en cuenta la alta colonización por microorganismos observada en otras muestras mediante SEM. Como se ve los oxalatos tampoco son fáciles de diferenciar ya que como afirman **Fassina et al. (1996)** no es posible determinar el oxalato sólo por las observaciones de las láminas delgadas al microscopio óptico, especialmente cuando el oxalato está en forma microcristalina y mezclado con otras fases.

Si se comparan los resultados de esta tesis con los obtenidos por otros autores del estudio de la pátina de monumentos españoles se observa cómo en algunos de ellos también se describe la parte interna de la pátina como con un aspecto nublado y de carácter isótropo (**Alvarez de Buergo y Fort González, 2003**). También cabe la posibilidad de que alguna de las muestras descritas por **Navarro-Gascón et al. (1996)** en el Monasterio de Santo Domingo de Silos como de policromía con presencia de fosfatos fueran en parte muestras de pátinas, y en el caso de las pátinas caracterizadas en Úbeda por **Campos-Suñol et al. (2008)** también podría existir una capa rica en fosfatos aunque no queda claro con los datos proporcionados por los autores, por lo que sólo se menciona aquí a modo de posibilidad para la posterior discusión sobre el origen de las pátinas.

En lo relativo a la presencia de fosfatos mencionar, por último, que al igual que el espesor de la muestra parece tener relación con la importancia del edificio o del elemento constructivo, parece que hay cierta relación con la existencia de cantidades relativamente altas de fosfato con estos mismos elementos o con la época constructiva.

En las muestras estudiadas no se han encontrado evidencias de la presencia de yeso salvo en algunas muestras en las que éste estaba presente en el contacto entre pátina y sustrato o en la capa interna, pero como resultado de procesos de alteración del sustrato pétreo. Sin embargo, en la descripción de las muestras italianas es relativa su frecuencia tanto en el exterior como en el interior (p. ej. **Rampazzi et al. 2004, Realini et al. 2005**). Suele explicarse como resultado de procesos de sulfatación y/o de la presencia de costras negras (p. ej. **Alessandrini et al. 2002**). Hay autores que incluyen la descripción de la costra negra dentro de la descripción global de la pátina (p. ej. **García-Valles et al. 1996a, 1996b**). Aunque es un criterio válido se sugiere el definir por separado pátina y costra negra con el fin de enmarcar mejor lo que constituye un

proceso de deterioro (costra negra) del estudio de la pátina que puede tener distintas características, distinto origen e incluso distintos efectos en el substrato pétreo. En ninguna de las muestras estudiadas en esta tesis había desarrollada una costra negra por lo que no se pueden realizar las comparaciones que hubiesen sido deseables.

Finalmente, en cuanto a la actividad biológica, como se ha mencionado anteriormente, no se han encontrado ni organismos vivos ni restos de éstos. Si se compara con otros estudios en los que se ha detectado su presencia asociada con la presencia de oxalatos, se puede observar cómo las características de la pátina de estos estudios difieren de las que presentan las pátinas estudiadas en esta tesis. No se han encontrado pues características como las que describían **Lazzarini y Salvadori (1989)** en las pátinas de las iglesias de S. Maria Assunta y S. Fosca de Torcello (Venecia) en las que no observaban capas sino una serie de depósitos de cristales de oxalatos concentrados en torno al talo del liquen y de los que apuntaban que se perderían cuando éste muriera. No es posible hacer una comparación clara con las imágenes presentadas por **del Monte y Sabbioni (1987)** al no indicar éstos cuáles pertenecen a afloramientos naturales y cuáles se han tomado en el monumento. De hecho la primera imagen de microscopía que presentan (figura 6a de su trabajo) es bastante distinta al resto de las imágenes de microscopía de su trabajo y de las presentadas en esta tesis. En todo caso y tal como ellos afirman las características parecen propias de un depósito natural. Si comparamos con el estudio de **Garcia-Vallés et al. (1996b)**, sobre las pátinas de la iglesia de Santa María de Montblanc, la descripción de la capa calcítica realizada por estos autores dentro del conjunto global de lo que consideran pátina, presenta características similares a las estudiadas; sin embargo, apuntan que algunas características de la misma como la presencia de cuerpos elongados de calcita y la conexión de microfibras formando una red de textura homogénea sugiere un origen biológico. Estas texturas no parecen tan claras y dado que el resto de sus características se asemejan a las estudiadas en esta tesis, podría tenerse en cuenta la posibilidad de un origen mixto, es decir, una intervención antrópica sobre la que luego se ha desarrollado actividad biológica. En **Garcia-Vallés et al. (1997)** presentan una secuencia esquemática descrita en el apartado de antecedentes. Después de las observaciones realizadas en esta tesis se puede considerar la hipótesis de que lo que han venido a denominar capa naranja y capa beis-gris podría tratarse de pátinas artificiales sobre las que en ocasiones se ha desarrollado una pátina de suciedad o contaminación compuesta

principalmente de yeso. Pero, sin embargo, las características de la pátina descritas en los trabajos de **García-Vallès et al. (2000)** y **Blázquez et al. (1997)** difieren de las presentadas en este estudio. En estas muestras también hay oxalatos lo que nos lleva a sugerir que existen distintos tipos de pátinas que contienen oxalatos. El posible origen de los oxalatos así como el origen de las pátinas en los monumentos y de otros componentes será más ampliamente discutido a continuación en el apartado 6.6.

#### **6.4 Evaluación de técnicas portátiles (EDXRF y LIBS)**

En cada capítulo de resultados se han incluido los resultados para las muestras de cada edificio obtenidos tanto con LIBS como con EDXRF, pero el estudio mediante estas técnicas no ha quedado reducido a evidenciar la presencia de determinados elementos sino que se ha querido establecer comparaciones entre ellos desde un punto de vista semicuantitativo, estudio que se ha realizado estableciendo la metodología adecuada para cada técnica. Las muestras empleadas quedan reflejadas en la tabla 89.

Si se resumen los resultados obtenidos con EDXRF se puede afirmar que en los sustratos se detecta: Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn y Sr, mientras que en la pátina: Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr y Pb. En **Vázquez-Calvo et al. (2008)** se realiza esta comparación semicuantitativa de los resultados obtenidos mediante EDXRF; por un lado se comparan las diferencias de los elementos entre cada pátina y su sustrato y por otro, entre las pátinas. Para obtener los resultados se siguió la metodología explicada en el capítulo 4.1.10.b, teniendo en cuenta las posibles influencias de los picos de escape del Ca ya que se normalizó con respecto al Ca ( $K\alpha$ ). Los resultados numéricos tanto sin normalizar como normalizados han quedado reflejados en cada capítulo. Para facilitar la comparativa se han realizado las figuras 299 y 300 en las que se muestra la relación de cada elemento con respecto al calcio para cada una de las muestras tanto en el sustrato como en la pátina.

Para comparar los resultados relativos al calcio se ha realizado una primera interpretación de los resultados sin normalizar en la que se ha observado cómo se produce un incremento de los valores obtenidos para todos los elementos respecto al sustrato, con excepción del calcio. En la mayoría de las muestras los valores de calcio son mayores en el sustrato que en la pátina, esto es debido a la mineralogía del sustrato, al estar compuestas la mayoría de las muestras por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y/o

dolomita  $MgCa(CO_3)_2$ . En el caso de las muestras de Ciudad Rodrigo el contenido en calcio es mayor en la pátina que en el sustrato, lo que es lógico si se tiene en cuenta que el sustrato está formado por una arenisca compuesta principalmente por cuarzo, feldespato, minerales de la arcilla y óxidos de hierro. En el caso del resto de los elementos la comparación se hace teniendo en cuenta los valores normalizados.

Tabla 89. Relación de las muestras utilizadas para efectuar las medidas mediante EDXRF y/o LIBS.

| Muestras       | Edificio   | Localidad          |
|----------------|--|--------------------|
| BU-AR-01       | Iglesia de Santa María. Fachada principal  | Aranda de Duero    |
| BU-AR-04/05    | Iglesia de San Juan Bautista. Fachada lateral  |                    |
| BU-CO-01/02    | Iglesia de Santo Tomás. Muro de delante de la fachada principal                          | Covarrubias        |
| BU-CO-04       | Iglesia de Santo Tomás. Fachada principal  |                    |
| BU-HO-01/03    | Monasterio de San Pedro Arlanza. Fachada principal                                       | Hortigüela         |
| BU-LE-02       | Monasterio de San Blas. Fachada principal  | Lerma              |
| BU-LE-04       | Monasterio de San Blas. Fachada lateral  |                    |
| BU-LE-05       | Colegiata de San Pedro y San Pablo. Fachada principal                                    |                    |
| BU-LE-07       | Arco de la cárcel  |                    |
| BU-LE-9/10     | Arcadas de la Plaza de Santa Teresa  |                    |
| BU-LE-11       | Palacio Ducal. Fachada lateral   |                    |
| BU-PE-01       | Colegiata de Santa Ana. Fachada principal  | Peñaranda de Duero |
| BU-PE-02       | Casa particular  |                    |
| BU-SI-01       | Monasterio de Santo Domingo de Silos. Fachada principal                                  | Silos              |
| BU-VI-01/02/03 | Monasterio de Santa María de La Vid. Fachada principal (entrada al <i>cuarto nuevo</i> ) | La Vid             |
| BU-VI-05       | Monasterio de Santa María de La Vid. Fachada lateral (Oeste)                             |                    |
| BU-VI-12-17    | Monasterio de Santa María de La Vid. Fachada sur de la iglesia                           |                    |
| BU-VI-21       | Monasterio de Santa María de La Vid. Claustro (Sur)                                      |                    |
| BU-VI-23       | Monasterio de Santa María de La Vid. Claustro (Este)                                     |                    |
| GU-CI-01/02    | Iglesia del Salvador. Fachada principal  | Cifuentes          |
| GU-CI-03       | Convento de Santo Domingo. Fachada principal   |                    |
| GU-CI-04       | Convento de Santo Domingo. Fachada lateral   |                    |
| GU-GU-01       | Palacio del Infantado. Fachada principal   | Guadalajara        |
| PO-LI-01       | Monasterio de Los Jerónimos  | Lisboa             |
| SA-CR-01       | Casa de los Vázquez  | Ciudad Rodrigo     |
| SA-CR-02       | Iglesia de San Pedro y San Isidoro   |                    |
| SA-CR-03       | Capilla de la Tercera Orden  |                    |
| SA-CR-05       | Iglesia de San Agustín   |                    |
| SA-CR-08       | Catedral de Santa María (fachada sur)  |                    |
| SA-CR-10       | Catedral de Santa María (torre)  |                    |
| VA-CI-01       | Iglesia de Santiago  | Cigales            |

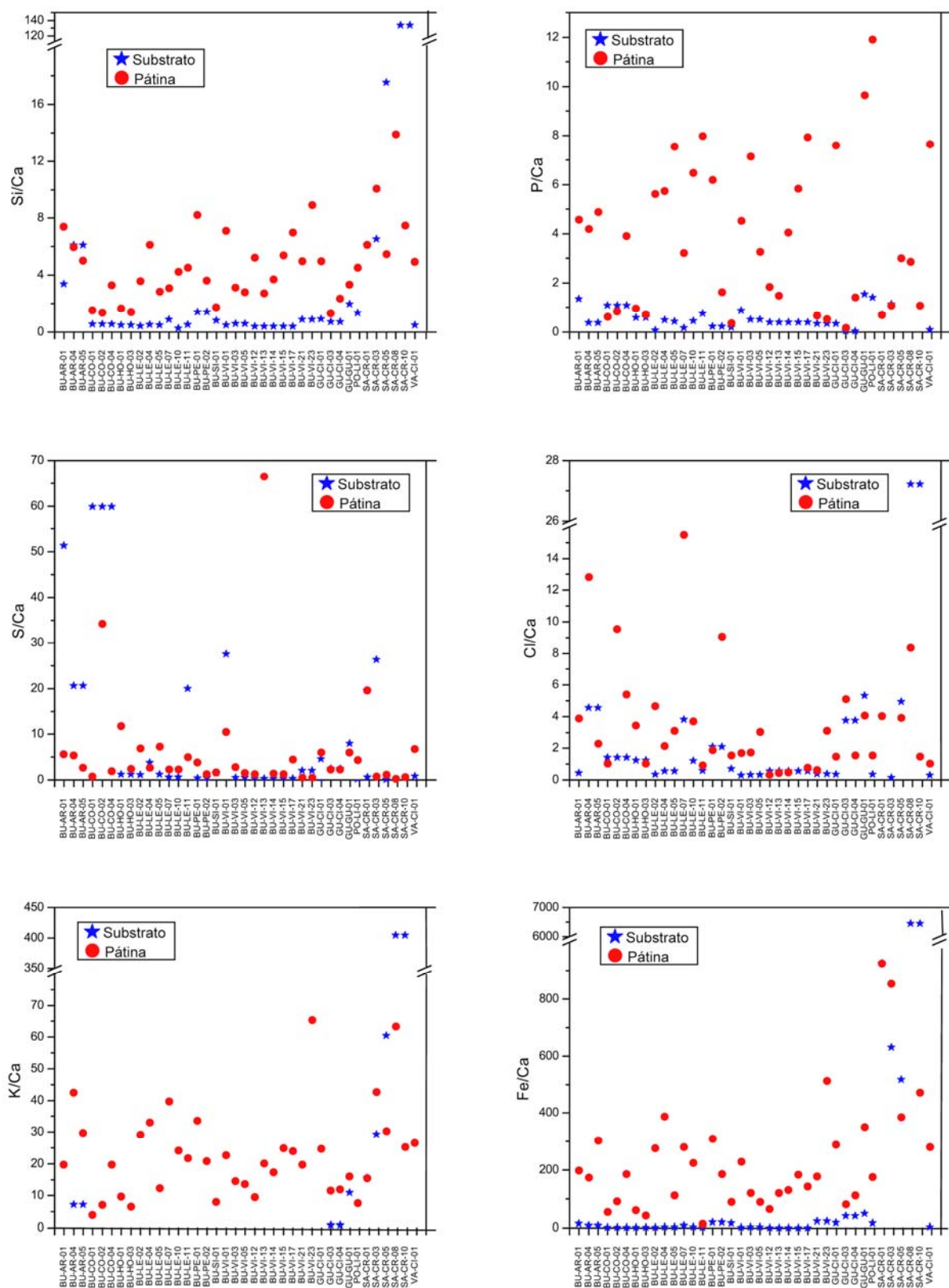


Fig. 299. Valores normalizados (área del pico del elemento/área del pico de calcio) de las pátinas y del sustrato. Elementos: Si, P, S, Cl, K y Fe.



A continuación se hace el análisis comparativo para cada uno de los elementos detectados.

#### **Silicio:**

La mayoría de las muestras presentan valores de este elemento más altos en el substrato, con excepción de las muestras de San Juan Bautista (Aranda de Duero) y de Ciudad Rodrigo. En el primer caso se explica por la presencia de cuarzo en el substrato mientras que en el segundo por la presencia de arcillas.

#### **Fósforo:**

En este caso para la discusión se tienen en cuenta sólo los valores de la pátina, ya que los del substrato son muy bajos. Se puede observar cómo algunos presentan valores bajos, otros medios y otros altos. En las pátinas de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias, por ejemplo, el fósforo se encuentra en mayor cantidad en la muestra de la fachada principal que en las del muro exterior y en las muestras de Lerma se observa cómo es menor la cantidad de fósforo de la pátina del Arco de la cárcel que la del resto de los monumentos, como también es menor el valor en la casa adyacente de la colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero) que en la propia colegiata. La cantidad de fósforo en la muestra de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos es muy baja. Lo mismo sucede con las muestras del claustro del monasterio de Santa María de La Vid mientras que en el resto de muestras de este monasterio los valores son variables, siendo mayores en las muestras de la entrada al *cuarto nuevo*. En cuanto a las muestras de Guadalajara su cantidad es mayor en la muestra del Palacio del Infantado. La muestra que presenta una mayor cantidad de fósforo es la muestra del monasterio de los Jerónimos en Lisboa.

#### **Azufre:**

El azufre no presenta una tendencia significativa, siendo sus valores muy parecidos en todas las muestras ya que no se presenta en grandes cantidades; en algunas ocasiones su presencia es mucho mayor en el substrato como sucede entre otras en las muestras de



Covarrubias y en la muestra de la fachada principal de la iglesia de Santa María de Aranda de Duero. Algunas de las explicaciones para la presencia de azufre serían la polución atmosférica y el ascenso capilar de agua enriquecida en sulfatos. La explicación de la presencia de fosfatos se realizará en el apartado 6.6.

#### **Cloro:**

Las cantidades de cloro detectadas son muy bajas y por regla general se detecta mayor cantidad en la pátina que en el substrato. Su presencia podría explicarse por la presencia de pequeñas cantidades de sales.

#### **Potasio:**

Los contenidos en potasio son especialmente significativos. Mientras que su valor es muy alto en la mayoría de las pátinas, no existe en los substratos, con la excepción de las muestras de la iglesia de San Juan Bautista (Aranda de Duero) y las muestras de Ciudad Rodrigo cuyo substrato nunca es dolomita o calcita pura, sino una arenisca con distintos componentes. En el substrato de las muestras del convento de Santo Domingo (Cifuentes) también hay algo de potasio aunque en muy poca cantidad, mientras que en el substrato del Palacio del Infantado el contenido es algo mayor.

#### **Hierro, titanio y manganeso:**

Los contenidos en estos elementos siguen una tendencia similar incrementando sus valores en la pátina con respecto al substrato. La diferencia de los valores de Ti y Mn en la pátina con respecto a los del substrato no es muy grande mientras que el enriquecimiento en hierro es mayor. Además los contenidos de Fe tanto en la pátina como en el substrato son más elevados que los de Ti y Mn. Las muestras con mayor contenido en Fe son las del monasterio de San Blas (Lerma) y una de las muestras del claustro del monasterio de Santa María de La Vid. Como se ha visto en los resultados de SEM estos elementos suelen estar concentrados en partículas de escasos micrómetros por lo que su concentración podría variar más que la de otros elementos en función de la zona medida. En cualquier caso el contenido en Fe de las muestras de Ciudad Rodrigo

es mayor tanto en el substrato como en la pátina lo que podría hacer considerar que el origen de estas pátinas pudiera ser diferente al de las otras, quizás debido a la migración del Fe que contienen los minerales de la arcilla en su composición. Los contenidos de Fe son los que otorgan su característico color a la pátina.

### **Cobre:**

El cobre aparece en pocos de los substratos analizados, principalmente en los de Ciudad Rodrigo, e incrementa su cantidad en la pátina. La mayor cantidad de Cu se encontró en la muestra de la iglesia de Santiago (Cigales). No se ha podido establecer una correlación entre muestras del mismo edificio o de la misma región, como por ejemplo el monasterio de Santa María de La Vid o los edificios de Guadalajara.

### **Zinc:**

El caso del zinc es similar al del cobre aunque existen más substratos con la presencia de Zn, y el contenido en las pátinas se puede correlacionar mejor. Las pátinas con mayor contenido de Zn son las de Lerma (Burgos), la de Cigales (Valladolid) y la iglesia del Salvador (Cifuentes). Es destacable que en todas las muestras donde se ha encontrado Cu también se ha encontrado Zn, pero cuando se encuentra Zn no se detecta Cu, con la excepción de las muestras del Palacio del Infantado (Guadalajara), del monasterio de los Jerónimos (Lisboa) y de la colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero). Además edificios como la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias y el monasterio de Santa María de La Vid tienen diferentes cantidades de Zn dependiendo de la muestra. Por el contrario, y al igual que en el caso del Cu los valores de Zn en las muestras de Ciudad Rodrigo son bajos.

### **Estroncio:**

El contenido en estroncio está presente en todas las muestras aunque en cantidades pequeñas. En casi todas ellas se aprecia un incremento del contenido en la pátina con respecto al substrato. El Sr se encuentra en las muestras con más cantidad de S por lo

que su presencia podría estar relacionada con la existencia de yeso ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ya que éste suele presentar Sr en su composición (**Rossell et al. 1998**).

### **Plomo:**

No se encontró la presencia de plomo en ninguno de los sustratos analizados, de hecho sólo se encontró en alguna de las pátinas. En los monumentos de la provincia de Guadalajara, sólo se encuentra en el Palacio del Infantado (Guadalajara), y en la iglesia del Salvador (Cifuentes). En la provincia de Burgos se encuentra en proporciones muy bajas en la iglesia de Santa María de Peñaranda de Duero y en la de Santo Tomás de Covarrubias, y en proporciones ligeramente mayores en el monasterio de San Blas (Lerma), el monasterio de San Pedro Arlanza (Hortigüela) y en algunas muestras del monasterio de Santa María de La Vid (La Vid). Las muestras de Burgos con mayor cantidad de plomo son las del Arco de la cárcel (Lerma) y las de la colegiata de San Pedro (Lerma). También se detectaron altos niveles de Pb en la iglesia de Santiago (Cigales) y en el monasterio de los Jerónimos (Lisboa). La presencia de elementos como Cu, Zn o Pb podría ser explicada debido a la contaminación producida por la utilización de combustibles (**Ogunsola et al. 1994**). El hecho de que algunos de estos edificios se encuentren en zonas rurales no muy afectadas por este tipo de contaminación hace pensar que otros posibles orígenes no tienen por qué ser excluidos; así **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** atribuye la presencia de Pb al uso de algunos ocrees específicos enriquecidos en este elemento como el ocre del Ática de las minas de “Laurium”.

La técnica EDXRF se ha mostrado como una técnica útil para el análisis de las pátinas in situ aportando datos cualitativos y semicuantitativos. Su ventaja es la portabilidad y es un método fiable para una primera aproximación a pesar de sus desventajas. Con él no se puede saber la distribución de los elementos en la pátina ni la mineralogía, por lo que es necesario completar el estudio con otras técnicas conducentes a obtener datos mineralógicos como la difracción de rayos X o la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier; o la utilización de la microscopía electrónica o microsonda electrónica para el conocimiento de la distribución de los componentes de la pátina. Además es necesario destacar la importancia de complementar las medidas

realizadas en la pátina con las realizadas en el sustrato porque su composición, en el caso de que la pátina sea natural, puede condicionar la composición de la pátina.

En cuanto al estudio mediante LIBS además de establecer las condiciones 1 y 2 (apartado 4.1.11) para el análisis de pátinas, se desarrolló un estudio para determinar si era posible realizar un análisis semicuantitativo con el que se pudieran comparar las distintas muestras entre sí. Como se ha detallado, con la técnica de EDXRF se había detectado la presencia de elementos como Cu, Zn, Pb, Sr, Fe, Ti, Mn y P, pero en una serie de primeras medidas realizadas con LIBS elementos como Cu o Zn no se detectaron en el análisis de las pátinas por lo que se decidió realizar una serie de muestras de referencia en las que se conociera la existencia de varios de estos elementos con el fin de determinar el límite de detección de la técnica. Para ello se realizaron una serie de mezclas de calcita con distintos pigmentos al 1%, 3% y 5%; así, para detectar la presencia de Cu se utilizó el pigmento verdigris añadido a la calcita y para evaluar la cantidad de Fe se utilizó el pigmento rojo Marte. En la tabla 90 se recogen las distintas muestras de referencia que fueron efectuadas.

Tabla 90. Relación de las muestras de referencia que se utilizaron para evaluar la detección de los elementos P, Sr, Pb, Cu, Ti, Fe, Mn y Zn mediante la técnica LIBS.

| Base    | Pigmento   | Base    | Pigmento  |
|---------|--|---------|---|
| Calcita | Fosfato cálcico<br>$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$            | Calcita | Blanco de titanio<br>$\text{TiO}_2$   |
| 99%     | 1%   | 99%     | 1%  |
| 97%     | 3%   | 97%     | 3%  |
| 95%     | 5%   | 95%     | 5%  |
| Calcita | Sulfato de estroncio<br>$\text{SrSO}_4$                                    | Calcita | Rojo marte<br>$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 99%     | 1%   | 99%     | 1%  |
| 97%     | 3%   | 97%     | 3%  |
| 95%     | 5%   | 95%     | 5%  |
| Calcita | Blanco de plomo<br>$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$           | Calcita | Negro de manganeso<br>$\text{MnO}$  |
| 99%     | 1%   | 99%     | 1%  |
| 97%     | 3%   | 97%     | 3%  |
| 95%     | 5%   | 95%     | 5%  |
| Calcita | Verdigris<br>$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Calcita | Blanco de cinc<br>$\text{ZnO}$  |
| 99%     | 1%   | 99%     | 1%  |
| 97%     | 3%   | 97%     | 3%  |
| 95%     | 5%   | 95%     | 5%  |

Para realizarlas se mezclaron los distintos pigmentos con la calcita y se colocaron en unos moldes que fueron compactados con una prensa de troquel mecánica, presionados pues para conseguir una superficie lisa, compacta y homogénea sobre la que efectuar las medidas (Fig. 301).

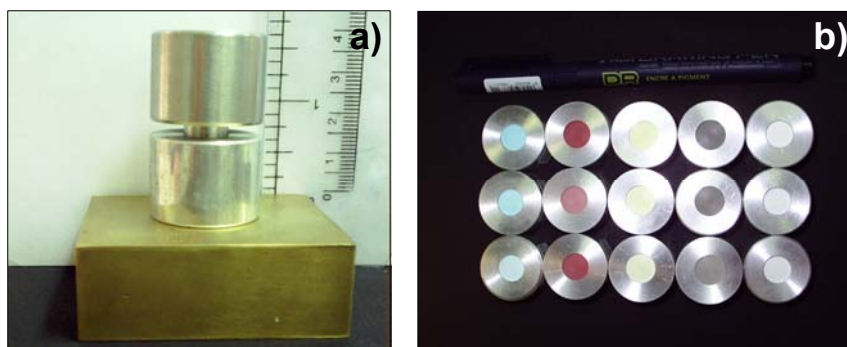


Fig. 301. a) y b) Imagen de las piezas utilizadas para realizar las pastillas con las mezclas de calcita y pigmentos; b) muestras de referencia una vez terminadas.

Los resultados mostraron con qué intensidad se distinguían en el espectro los distintos elementos cuando se encuentran en una matriz mayoritariamente calcítica. De este modo, en la figura 302 se observa la intensidad relativa de la línea de emisión del Pb con respecto al Ca en la región con el centro en los 430 nm. Como se puede observar en la figura, esta línea de emisión es más intensa cuando se utiliza un porcentaje del pigmento del 3% que cuando se utiliza un 1%. Esto mismo ocurre con el porcentaje del 5%. Aunque con picos de muy baja intensidad, los elementos: Sr, Pb, Ti, Fe y Mn fueron detectados utilizando un porcentaje del pigmento del 1%, lo que indica que si al analizar las pátinas estos elementos no fueron detectados fue porque se encontraban en un porcentaje menor al 1%. Sin embargo, el Zn y el P fueron detectados para un porcentaje del 3%, y el Cu ni siquiera fue detectado para un porcentaje del 5%. En un primer momento, y sin tener los resultados obtenidos por SEM, se consideró que una serie de elementos podrían ser distintivos para realizar una posible clasificación de las pátinas en función de su presencia o de sus cantidades (**Vázquez-Calvo et al. 2007b**). Estos elementos fueron el Pb, que no se detectaba en todas las pátinas, el Sr que podría ir asociado a la presencia de yeso en las pátinas, y el P que, como se ha visto en los antecedentes, es un elemento que suele ser característico de este tipo de material y que no es atribuible a la presencia de arcillas o pigmentos como sí lo son el Fe, Ti, y Mn. De

ellos se ha observado mediante SEM que únicamente el P se presenta de una forma extensa en la pátina y no de forma puntual como lo hacen el Sr y el Pb. De este elemento, el P, se realizaron muestras de referencia al 5%, 7% y 10% además de las ya existentes (1%, 3% y 5%) y, con ellas, se realizó una curva de calibración (Fig. 303) para poder estimar de una forma semicuantitativa las cantidades de estos elementos presentes en las pátinas.

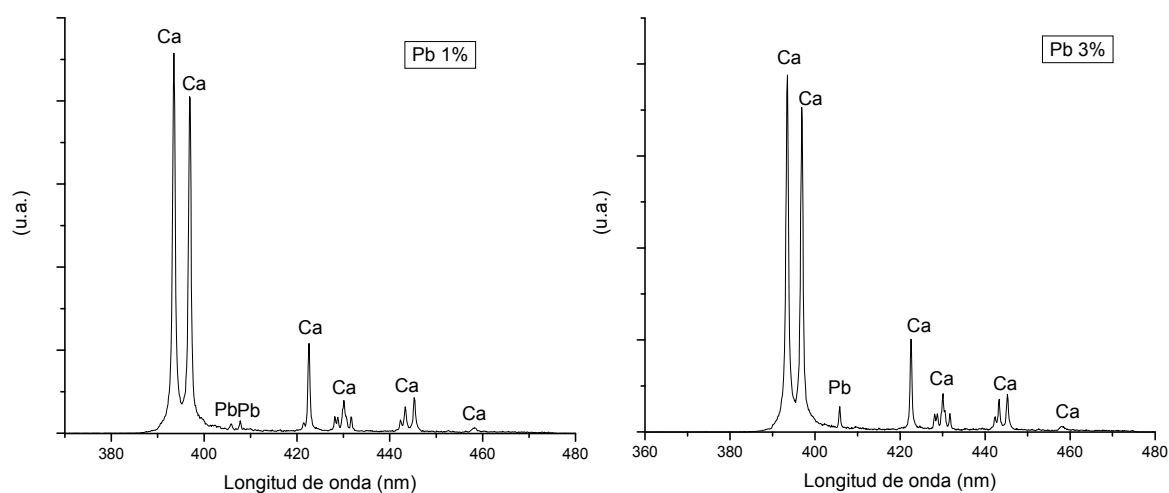


Fig. 302. Espectros LIBS en los que se aprecia la diferencia de intensidad de las líneas de emisión del Pb para los porcentajes de pigmento utilizado del 1% y 3%.

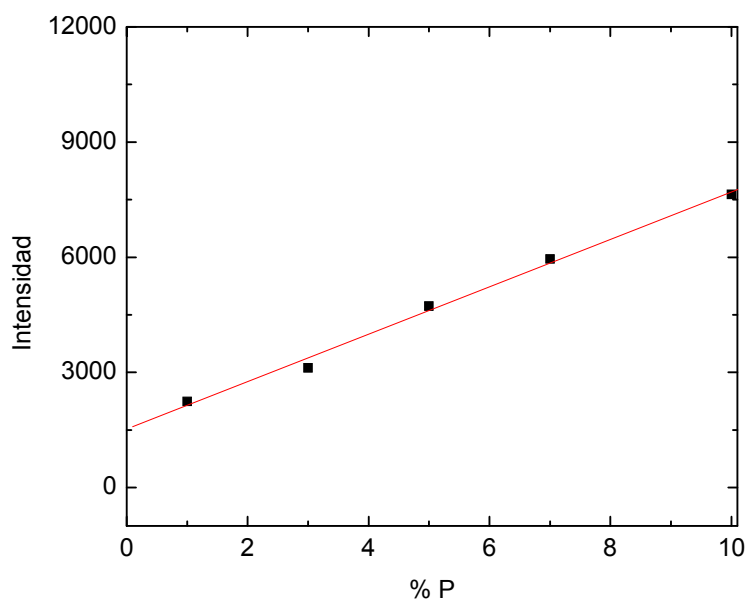


Fig. 303. Curva de calibración del P obtenida de las muestras de referencia realizadas con calcita y fosfato cálcico. Línea de emisión del P utilizada: 253,56 nm. Imagen modificada de Vázquez-Calvo et al. (2007b).

Como se indicaba en la metodología, para cada muestra estudiada se realizaron medidas en cinco puntos diferentes y en cada punto se tomaron 5 pulsos en profundidad. Así se pudo realizar la media de cada una de las muestras y representarla en la recta de calibración (Fig. 303) pudiendo obtener una relación de las cantidades de P para cada muestra. En la figura 304 se representa los valores medios de cada muestra incluyendo el primer pulso y en la figura 305 se muestran los resultados obtenidos excluyendo el primer pulso ya que como se ha observado en muchas ocasiones en este primer pulso no se detectaba fósforo al tratarse de la capa más externa.

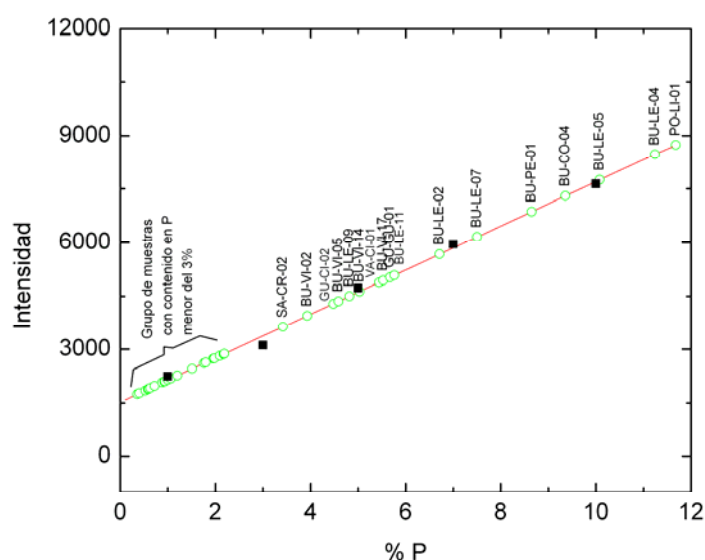


Fig. 304. Valores (círculos verdes) en % de P para cada una de las muestras estudiadas obtenidos a partir de la curva de calibración del P (cuadrados negros) y de la intensidad media obtenida para cada muestra. Línea de emisión del P utilizada: 253,56 nm.

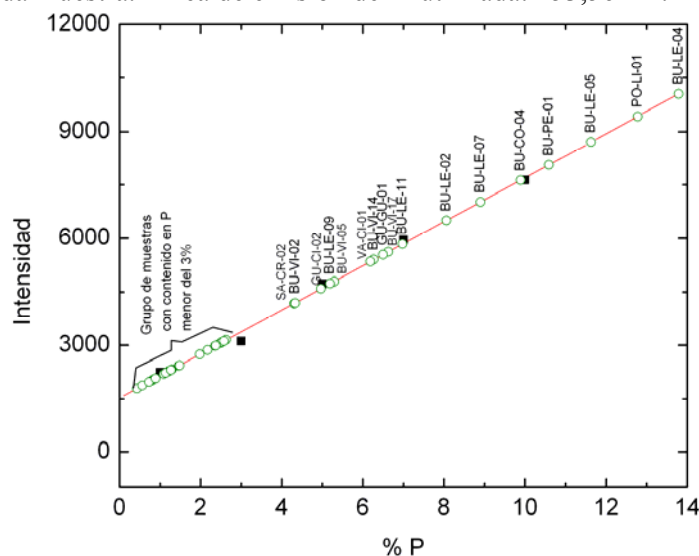


Fig. 305. Valores (círculos verdes) en % de P para cada una de las muestras estudiadas obtenidos a partir de la curva de calibración del P (cuadrados negros) y de la intensidad media obtenida para cada muestra sin tener en cuenta la medida del primer pulso. Línea de emisión del P utilizada: 253,56 nm.



Se puede observar, al igual que sucede con los resultados de EDXRF, que existe un grupo de muestras con mayor proporción de fosfatos, mayor al 3%, otro grupo de muestras con un porcentaje menor al 3%, de las que no se ha puesto las etiquetas en el gráfico por encontrarse las muestras muy solapadas y otro grupo de muestras en las que no existía la presencia de fósforo. El grupo de muestras con mayor porcentaje de fósforo se corresponde con las muestras: SA-CR-02, BU-VI-02, GU-CI-02, BU-LE-09, BU-VI-05, VA-CI-01, BU-VI-14, GU-GU-01, BU-VI-17, BU-LE-11, BU-LE-02, BU-LE-07, BU-CO-04, BU-PE-01, BU-LE-05, PO-LI-01 y BU-LE-04, de ellas presentan más de un 5% de fósforo las muestras: GU-CI-02, BU-LE-09, BU-VI-05, VA-CI-01, BU-VI-14, GU-GU-01, BU-VI-17, BU-LE-11, BU-LE-02, BU-LE-07, BU-CO-04, BU-PE-01, BU-LE-05, PO-LI-01 y BU-LE-04, de las cuales las muestras GU-CI-02, BU-LE-09, BU-VI-05 presentan menos de un 5% si se tienen en cuenta los resultados obtenidos considerando los datos del primer pulso. La media de los incrementos en la cantidad de fósforo al quitar el primer pulso es baja y apenas está sobre el 0,7% del porcentaje de este elemento, sin embargo en la mayoría de las muestras este porcentaje es menor y lo que hace incrementar esta media son los incrementos superiores al 1% que se producen en las muestras: BU-LE-02, BU-LE-04, BU-LE-05, BU-LE-07, BU-LE-11, es decir todas las muestras de Lerma con la excepción de las muestras tomadas en las Arcadas de la Plaza de Santa Teresa y las muestras BU-PE-01 (colegiata de Santa Ana, Peñaranda de Duero), BU-VI-14, BU-VI-17 (muestras de la fachada sur de la iglesia de Santa María de La Vid) y PO-LI-01(monasterio de los Jerónimos, Lisboa). Esto puede deberse a que en estas muestras la separación entre una capa de arcillas exterior y la capa de fosfatos interna es más clara que en las muestras en que todos los componentes están mezclados. Esto se contradice con el caso de las muestras de la entrada al *cuarto nuevo* del monasterio de Santa María de La Vid en que este incremento no es tan grande, pero hay que tener en cuenta que en estas muestras también existía una capa más rica en arcillas en profundidad lo que ha podido evitar que este aumento relativo sea tan claro.

Como se ha visto, las muestras de Lerma presentan una cantidad de fósforo relativamente importante pero se puede observar cómo hay una gradación entre ellas; así las muestras con mayor cantidad de fósforo son las muestras del monasterio de San Blas y de la colegiata de San Pedro y San Pablo, mientras que las muestras que presentan menor cantidad de fósforo son las muestras de las arcadas de la plaza de Santa

Teresa que no forman parte de un edificio en sí mismo, por lo que podría explicarse su menor presencia por la importancia relativa menor de donde fueron aplicadas.

Si comparamos los resultados obtenidos de la técnica EDXRF con los resultados obtenidos con LIBS se comprueba que la técnica EDXRF posee unos límites de detección más bajos para determinados elementos que la técnica LIBS (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, y Pb) ya que se han encontrado en muchas más muestras que con la técnica LIBS. También posee la ventaja de detectar todos los elementos en un solo espectro mientras que con la técnica LIBS hay que cambiar las condiciones de medida para poder abarcar un rango más amplio de elementos. A cambio la técnica LIBS permite realizar medidas en profundidad (rango de micrómetros), permitiendo diferenciar cambios de composición del exterior al interior. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al ser un material pétreo la dureza del mismo no permite obtener el mismo grado de penetración que en una obra pictórica por lo que para un estudio más detallado sigue siendo necesario el empleo del SEM. La técnica LIBS también aporta la ventaja de poder estudiar el P sin las interferencias que pueden ocurrir en la EDXRF con los picos de escape del calcio. Por todo ello resultan técnicas complementarias.

### **6.5 Diseño de pátinas: efectividad y durabilidad**

La discusión de la mayor parte de este apartado se realizó en paralelo la exposición de resultados del mismo ya que la evolución de la primera etapa del experimento condicionaba la selección de muestras para la segunda y la propia exposición de resultados necesitaba de la comparativa entre los mismos. Así para un mayor detalle de esta discusión lo ideal sería remitirse al capítulo 5.2. Sin embargo de forma general se puede indicar que la efectividad y durabilidad fue mayor en las muestras elaboradas con leche de cabra que con las elaboradas con otro tipo de leche, aunque hubo una muestra (6) realizada con leche de oveja que también presentaba buena durabilidad. Las muestras efectuadas con pasta de cal y calcio caseinato también presentaron buena efectividad aunque mala durabilidad mientras que las elaboradas con ácido oxálico 2-hidrato y di-Amonio Oxalato 1 hidrato presentaron mala efectividad y mala durabilidad. Asimismo la preparación realizada con aceite de linaza y huevo presentó buena efectividad y durabilidad mientras que no lo hizo la realizada con estos componentes pero a la que se le añadió yeso.

Por otra parte se pudo observar cómo la precipitación de fosfato cálcico es posible a partir de un precursor como la leche combinado con pasta de cal, independientemente del tipo de leche empleada al cabo de un año de exposición. Sin embargo, no se pudo obtener la precipitación de oxalato cálcico en las mezclas elaboradas con componentes naturales. Las únicas muestras en las que precipitaron oxalatos son aquellas en las que se aplicó ácido oxálico 2-hidrato y di-Amonio Oxalato 1 hidrato, es decir compuestos químicos de laboratorio que no estaban disponibles en los siglos XV, XVI, XVII y XVIII.

No se ha llegado a obtener la receta original que dió lugar a las pátinas históricas pero como consecuencia de la investigación se pudieron solicitar dos patentes relacionadas con el acabado de la piedra.

La primera se obtuvo como resultado de la evaluación de las características estéticas, de efectividad y durabilidad se observó que una de las preparaciones, la 31, que aún no habiendo resultado el tipo de pátina caracterizado en los monumentos históricos de esta tesis, sí que daba lugar a un acabado durable y que asemejaba a una pátina envejecida: Patente de invención OEPM (Oficina Española de Patentes y Marcas) con el número de registro P200702293 , fecha de concesión: 27-01-2010, fecha de publicación: 16-02-2010 y N° de publicación: 2 319 057: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PATINAS O PELICULAS PARA SUPERFICIES PETREAS Y SUS APLICACIONES.

La segunda fue consecuencia de que una de las preparaciones, en la que se utilizó cola de huesos, no proporcionó un resultado satisfactorio en cuanto al diseño de pátinas pero sí se le encontró utilidad en la formación de un nuevo tipo de acabado de la piedra por lo que se procedió a solicitar su patente en la el 28-11-2011 con OEPM con el número de registro P201131916 bajo el título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN NUEVO ACABADO PARA SUPERFICIES PÉTREAS.

## 6.6 Origen

A la hora de evaluar el origen de las pátinas estudiadas es necesario tener en cuenta las diversas consideraciones realizadas en las discusiones sobre el color, la mineralogía y los datos obtenidos mediante microscopía y otras técnicas utilizadas en este estudio.

El hecho de que, de forma general, no exista una clara diferencia de color entre las pátinas estudiadas sugiere que su origen sea artificial. Si el color se hubiera debido a la deposición de polvo atmosférico hubiera habido diferencias claras según la orientación de las fachadas y la posición relativa en las mismas ya que la influencia de la dirección de los vientos, hubiese incidido en la distribución de las coloraciones.

Otros datos que parecen apoyar esta hipótesis son, por ejemplo, que las pátinas del siglo XVIII posean unas características de color ligeramente diferentes o que en las muestras del monasterio de San Blas donde parece que hubo una aplicación posterior a la pátina también varíen los parámetros cromáticos. Es decir, parecen producirse diferencias en función de la técnica o pigmentos empleados. Como ya se ha comentado en la discusión del color y de microscopía no se ha evidenciado la presencia de microorganismos que pudieran dar lugar al mismo al producir por ejemplo melaninas tal y como apuntan **García García-Vallès et al. (1997)** pero aún teniendo en cuenta esta posibilidad, ésta no explicaría la presencia de óxidos de hierro y de minerales de la arcilla. Otra evidencia que parece apuntar hacia el origen artificial es la presencia de capas de fosfato cálcico o de capas ricas en fosfato cálcico (**Vázquez-Calvo et al., 2012**). Como se ha establecido en la discusión sobre la mineralogía su aparición es mayor de la que suele presentarse en la bibliografía y, si se tienen en cuenta los datos de microscopía y la discusión sobre este tema se puede considerar la presencia de capas de fosfato como un indicativo del origen artificial de la pátina, ya que resulta muy difícil explicar el espesor de estas capas ricas en fosfato sin haber encontrado evidencias de la actividad de microorganismos pasados o actuales. Esta falta de evidencia de la existencia de microorganismos también apunta a que las pátinas que no son tan ricas en fosfato sean también artificiales, con la excepción como se especificará más adelante de algunas muestras de Ciudad Rodrigo. Sin embargo, hay que tener en cuenta los diferentes estudios de otros autores que han demostrado la formación de oxalato cálcico cultivando distintas colonias de microorganismos. Esto no permite desestimar que el origen del oxalato cálcico en la pátina pudiera haber sido favorecido

por la actividad pasada de estos microorganismos. Con ello no se indica que el origen de la pátina sea natural sino que en el origen de uno de los componentes constituyentes de la misma pueden haber actuado factores no controlados por el hombre. Tal y como se comenta en la discusión relativa a la mineralogía, en algunas ocasiones se supone el origen natural de la pátina por ser rica en oxalato cálcico sin tener en cuenta la presencia de fosfatos o de otros componentes como la calcita o los minerales de la arcilla. En sustratos ricos en calcita se podría considerar como una teoría a tener en cuenta que la pátina se haya formado por transformación de la calcita en oxalato cálcico, y considerar que la parte de calcita de la pátina pueda provenir de disolución y reprecipitación de la calcita del sustrato, pero en otros, donde la cantidad de calcita es menor, esta hipótesis no se podría validar, como es el caso de los sustratos pétreos de tipo arenisca (p. ej.: muestras de Aranda de Duero, Peñaranda de Duero y monasterio de Santa María de La Vid). Es por ello que en los casos estudiados se puede establecer que la calcita es un componente intrínseco de la pátina.

Otro de los componentes que aparece en la descripción de la pátina es el yeso. Al igual que sucede en la mayoría de los estudios sobre pátinas de oxalatos y/o fosfatos el yeso no se puede considerar como un componente de la pátina en sí mismo sino como un producto de alteración del sustrato -p. ej.: fachada principal del monasterio de San Blas (Lerma)- o como un contaminante externo a la pátina -p. ej.: iglesia de Santa María (Aranda de Duero), muro exterior de la iglesia de Santo Tomás (Covarrubias)-.

Si se considera que el yeso no parece un componente de las pátinas estudiadas y que la calcita sí, y, se tiene en cuenta el origen artificial que se está atribuyendo a las pátinas, éstas podrían ser el resultado de una aplicación de una lechada de cal o agua de cal con pigmentos que proporcionarían el color (minerales de la arcilla y/o óxidos e hidróxidos de Fe). Asimismo, sería necesaria la presencia de alguna sustancia de tipo orgánico cuya mineralización explicara la presencia del fosfato de calcio y también la posible formación del oxalato de calcio. Aunque este último también podría haberse producido por la introducción de ácido oxálico a través de plantas con alto contenido en este compuesto o a través de la actividad de líquenes y microorganismos, habría que tener en cuenta que todos los estudios que han conseguido la producción de oxalato de calcio a partir de un cultivo de hongos ha sido incubándolos en un medio de cultivo rico en nutrientes para facilitar su crecimiento, lo que apoya la hipótesis de la necesidad de la introducción de una sustancia orgánica externa al sustrato pétreo. Los datos texturales

observados en las capas ricas en fosfato cálcico sugieren que esta sustancia se debió aplicar de forma líquida o coloidal ya que no se han encontrado fragmentos sino una textura filamentosa o esponjosa, lo que desestima la hipótesis de la aplicación de un pigmento a base de huesos machacados, pero sí abre la puerta a sustancias orgánicas como la leche o derivados de la leche como la caseína o el caseinato de calcio (**Lazzarini y Salvadori, 1989; Gratziu et al., 1989; Alessandrini et al. 2002; Alvarez de Buergo y Fort González, 2003; Ramppazzi et al., 2004; Vazquez-Calvo et al., 2006; Campos-Suñol et al., 2008**), el huevo (**Alessandrini et al., 2002; Ramppazzi et al., 2004**) o las colas de origen animal, entre ellas la de huesos. De hecho cuando se habla de productos a base de huesos se mencionan una diversidad de éstos como el blanco de huesos (**Gratziu et al., 1989**), huesos machacados y disueltos en algún disolvente apropiado (**Martin-Gil et al., 1999; Polikreti y Maniatis, 2003**), huesos parcialmente calcinados (**Navarro-Gascón et al., 1996**), negro marfil o negro de huesos (**Alessandrini et al., 2002**) que tal como afirman **Alessandrini et al. (2002)** citando a **Winter (1983)** también han sido obtenidos por la combustión de huesos o marfil, en los que el colágeno se mezclaba con hidroxapatito,  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . Sin embargo, **Calia et al. (2008)** desestiman esta última opción por el color negro que proporcionarían, no observable en la pátina, aunque sí que afirman que el uso de huesos explicaría la elevada concentración de fósforo. Si a esto se añade la aportación realizada en la descripción de microscopía y comentada anteriormente en la que se observa cómo estos pigmentos estarían compuestos por pequeñas partículas sueltas y no por una capa homogénea, se puede incidir en la idea de que se trataba de una sustancia orgánica en forma líquida o coloidal la que fue aplicada y que posteriormente ésta cristalizó en forma de fosfato cálcico. Si se considera la cola de huesos no se debe confundir el nombre con su composición ya que para realizarla se disuelven huesos en ácido sulfúrico (**Pearson, 2003**) y se aprovecha la parte orgánica, es decir el colágeno. Este colágeno una vez limpio de impurezas de composición fosfática no podría dar lugar a la precipitación de fosfato cálcico, aunque no se desestima su posible transformación en oxalato cálcico tal y como apuntan **Martin-Gil et al (1999)**. Del apartado experimental en el que distintas mezclas han sido realizadas y evaluadas en un intento de reproducir la pátina podemos destacar que en sólo una de ellas se ha determinado fosfato cálcico mediante DRX, en concreto en la muestra 2 elaborada a base de pasta de cal, leche de cabra y aceite de linaza, pero en otras se ha observado mediante SEM la precipitación de pequeñas

partículas esféricas de fosfato cálcico (mezcla 6: pasta de cal, leche de oveja, aceite de linaza y ocre; mezcla 9: pasta de cal y leche maternizada en polvo; mezcla 12: pasta de cal, leche en polvo, aceite de linaza y ocre; y mezcla 29: pasta de cal y leche de cabra). Se puede observar cómo la precipitación de fosfato cálcico es posible a partir de un precursor como la leche independientemente del tipo que sea ésta. En las mezclas con componentes naturales, incluso en las ricas en aceite de linaza no se forma oxalato cálcico a pesar de esperarse este resultado en el caso del aceite de linaza, ya que en la bibliografía se mencionaba que era posible la formación de oxalato cálcico (**Camaiti et al, 1996**). Sin embargo los contenidos en materia orgánica son elevados (alto contenido en C) por lo que no se desestima esa posibilidad a largo plazo. Podrían influir factores como el tiempo o tal como se ha mencionado reiteradamente la influencia de la actividad biológica. Como se ha indicado en el apartado 6.5, las únicas muestras en las que han precipitado oxalatos son aquellas en las que se ha aplicado ácido oxálico 2-hidrato y di-Amonio Oxalato 1 hidrato, es decir compuestos químicos de laboratorio que no estaban disponibles en los siglos XV, XVI, XVII y XVIII en los que se circunscriben las muestras de los monumentos de este estudio. A pesar de haber encontrado indicios de la posible precipitación de fosfato cálcico a partir de distintos tipos de leche y de conocer la existencia de productos químicos actuales que conducen a la precipitación de oxalatos de calcio y de fosfatos de calcio –empleados como consolidantes- es necesario que en el futuro se siga profundizando en la investigación que lleve a encontrar cuál era la mezcla que fue utilizada en el pasado, ya que además de la evidente aportación histórica podría contribuir a la mejora de las técnicas empleadas.

Pero el origen de las pátinas no se circunscribe únicamente a cómo fueron aplicadas si no también a cuándo pudieron ser aplicadas. Como se ha recogido en los antecedentes, los oxalatos de calcio aparecen tanto en pátinas como en pinturas o afloramientos naturales, y en este estudio han sido determinados en casi todas las muestras con independencia de la época constructiva. Resulta por tanto más difícil intentar establecer un origen común del oxalato de calcio y es mejor estudiar cada caso de forma individual. Por ello, se ha decidido utilizar la presencia de fosfato cálcico para tratar de correlacionar los datos obtenidos.

Así, de los resultados de este trabajo de investigación se desprende que en la Península Ibérica no se han encontrado pátinas ricas en fosfato cálcico anteriores al



siglo XV ni posteriores al siglo XVIII, y que las pátinas del siglo XVIII diferían, en cuanto a color y composición, del resto de pátinas estudiadas (siglos XV al XVII), ya que el contenido en fosfato cálcico era inexistente, por lo que se puede plantear que hubo un cambio en la tecnología que quizás podría asociarse o a la pérdida del conocimiento, o a factores económicos. Si se observa el período central en el que se enmarca la aparición de las pátinas ricas en fosfato (excluyendo el siglo XVIII: muestras del claustro de la iglesia de Santa María de La Vid y muestras de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos) se observa cómo este período coincide con el Siglo de Oro español. A pesar de haber buscado en distintos archivos no se han encontrado referencias en los libros de obra que pudieran resolver cuál fue la metodología que utilizaron y además en muchas ocasiones los archivos eran inexistentes como consecuencia de la desamortización de Mendizábal. Pero ésta no tendría por qué ser la única causa de la falta de documentación. Podría tratarse de una receta magistral que sólo se comunicaba de forma oral entre maestro y discípulo o entre familiares. Esto no es de extrañar si tenemos en cuenta que aún a finales del siglo XX, cuando se consultan los archivos sobre una obra restaurada no hace mucho tiempo, consta en muchas ocasiones el proyecto de arquitectura o el proyecto de restauración pero no los materiales que posteriormente se emplearon para llevar a cabo la obra.

Así se ha tratado de relacionar la historia de los distintos monumentos, de los señores que encargaron la obra o de los arquitectos, aparejadores o maestros de obra que trabajaron en ellos para intentar establecer esta clase de relación. De la información obtenida y recopilada en la introducción a cada caso de estudio se pueden establecer relaciones entre diversos monumentos. La mejor manera de relacionar los arquitectos o maestros de obra entre sí ha sido a través de la historia y relaciones personales de Diego de Praves (Fig. 306).

Diego de Praves nació en Uclés, antigua cabeza de la Orden Militar de Santiago (**Bustamante García, 1983**), en 1556. Su padre fue el maestro de cantería Juan de Praves que a su vez fue el maestro de obras del monasterio de Uclés. La importancia de este dato radica en que también se han encontrado pátinas en este lugar (**Álvarez de Buergo et al. 2004**). Aunque en el trabajo de **Álvarez de Buergo et al. (2004)** no se menciona la presencia de fosfatos, pero sí de oxalatos, en las pátinas, quedó reflejada su presencia en los datos obtenidos para la elaboración del informe de trabajo –la totalidad de los datos todavía no ha sido publicada– del que deriva el artículo y que pudo ser

consultado para la realización de esta tesis (**López de Azcona et al., 2001**). Diego de Praves se trasladó de la zona conquense para incorporarse a las obras de la catedral de Valladolid en 1582 (**Bustamante García, 1983**) donde entabló buenas relaciones con Juan de Nantes, arquitecto con el que emparentó y que en alguna ocasión trabajó a las órdenes de Francisco de Mora, arquitecto real (**Bustamante García, 1983**). **Bustamante García (1983)** también afirma que Diego de Praves “...tiene contactos con Juan de Herrera y Francisco de Mora y se encuentra muy vinculado al Duque de Lerma”. Así Diego de Praves también trabajó con Francisco de Mora en distintas obras de Valladolid, aunque, indica **Bustamante García (1983)**, en lo que parece más una relación de poder a poder que entre maestro y discípulo. Conviene recordar que Francisco de Mora es el autor de los monumentos de Lerma estudiados en esta tesis. Sin embargo, sí que se considera maestro de Diego de Praves a Rodrigo Gil de Hontañón. Recordar que Rodrigo Gil de Hontañón trabajó en la iglesia de Santiago (Cigales, 1535); de la reconstrucción de la capilla mayor de la catedral de Ciudad Rodrigo (1540-1549) y de la colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero, 1540-1615). Así, Diego de Praves encontró un sistema de trabajo muy organizado que el grupo había heredado del maestro Rodrigo Gil de Hontañón (**Bustamante García, 1983**). De hecho Diego de Praves y su hijo Francisco de Praves trabajan en la iglesia de Santiago (Cigales). Otro artista del círculo de Diego de Praves es Juan Gutiérrez “maestro de cantería”. **Bustamante García (1983)** señala que ignora si Juan Gutiérrez sería la misma persona que Juan Gutiérrez del Pozo.

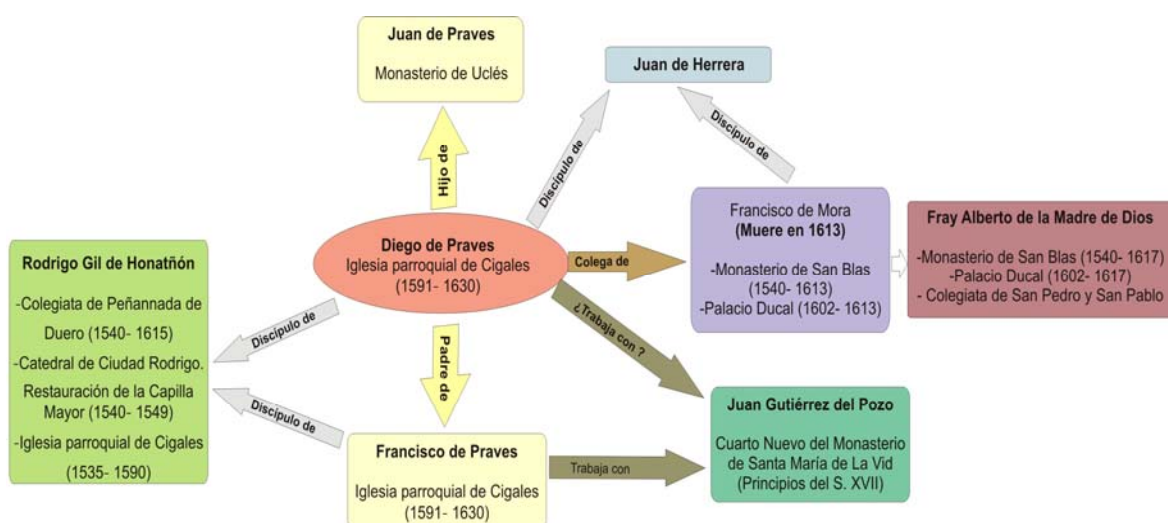


Fig. 306. Relación entre los arquitectos y maestros de obras de los monumentos estudiados.

Sin embargo, sí sabe que Juan Gutiérrez del Pozo trabajó con Francisco de Praves, hijo de Diego de Praves. Teniendo esto en cuenta, para esta discusión, se considera como probable que sí sean la misma persona. De ser así, se podría relacionar el posible empleo de la técnica para la aplicación de la pátina por este autor en el monasterio de Santa María de La Vid, precisamente en el *cuarto nuevo*, en el que en las muestras de la entrada se ha descrito una posible doble aplicación de la pátina.

En el trabajo de **Bustamante García (1983)** se habla de una segunda etapa en la obra de Diego de Praves en la que indica que pervive el influjo de Juan de Herrera, que también fue maestro suyo, pero en la que se plasman otras tendencias consecuencia de la influencia de Francisco de Mora y en concreto apunta: “Igualmente creemos que se debe a la influencia de Francisco de Mora el empleo de la pintura como elemento animador de la superficie arquitectónica”.

Así, a través de la figura de Diego de Praves (Fig. 306) se ha podido constatar la relación existente entre distintos arquitectos o maestros de cantería que intervinieron en varios de los monumentos en los que se ha encontrado pátina, y específicamente en el período comprendido entre el segundo cuarto del siglo XVI y el primer cuarto del siglo XVII, período que coincide con el de las muestras en las que la capa de fosfatos cálcico es más importante. En Ciudad Rodrigo la única pátina que es similar a las del resto del estudio coincide con la época de intervención de R. Gil de Hontañón en la catedral, mientras que en otros monumentos de Ciudad Rodrigo de la misma época no existe. El no haber encontrado relación entre los ejecutores de las obras de Ciudad Rodrigo y el resto de monumentos, en ese período de tiempo, sugiere la hipótesis de que se trataba de una técnica transmitida de maestro a discípulo o entre colegas que quisieron compartir conocimientos, o que al trabajar juntos observaron las técnicas empleadas por los otros. Esta técnica caería en desuso a finales del siglo XVII por lo que ya no se emplearía del mismo modo en el siglo XVIII (muestras del claustro de la iglesia de Santa María de La Vid, muestras de la iglesia del monasterio de Santo Domingo de Silos, y muestras de la torre de la catedral de Ciudad Rodrigo), siglo en el que se seguirían aplicando pátinas pero que en su composición no llevarían el elemento precursor del fosfato cálcico. El motivo por el que cayó en desuso pudo ser desde el inicio de una nueva moda o la merma del poder económico de los solicitantes de las obras. En cuanto a la transmisión del conocimiento, y sin saber lo que había ocurrido con anterioridad a las obras de Rodrigo Gil de Hontañón, se podría decir que, por antigüedad, fue Rodrigo Gil de

Hontañón y su grupo de trabajo el que pudo haber transmitido este conocimiento. Por otra parte, Diego de Praves procedía de Uclés donde su padre, maestro de cantería había trabajado en el monasterio de esta localidad, que presenta pátina (**Álvarez de Buergo et al. 2004**) por lo que podrían haber sucedido dos cosas, o bien Diego de Praves transmitió este conocimiento a Rodrigo Gil de Hontañón o bien, efectivamente, fue Rodrigo Gil de Hontañón el que transmitió el conocimiento a Diego de Praves y éste al seguir manteniendo contacto con su familia que seguía en Uclés lo transmitió a la inversa. En todo caso, lo que sí queda claro es que existe un grupo de maestros de esta época –o de los trabajadores a su cargo- que dominan la técnica utilizada para realizar este tipo de pátina, es decir la pátina rica en fosfato cálcico. De otros monumentos, como de la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias, la iglesia de San Juan en Aranda de Duero o el monasterio de San Pedro Arlanza, no se han podido establecer las relaciones por falta de datos históricos. De la iglesia de San Juan se puede suponer que se empleó la misma técnica que en la iglesia de Santa María de Aranda de Duero de la que no se tienen suficientes datos, y de los monumentos de Cifuentes no se tienen datos suficientes sobre los ejecutores de la obra pero sí de la relación que existía con Lerma, por lo que si se trataba de una moda también pudo ser aplicada allí. La relación con el monasterio de los Jerónimos de Lisboa se podría establecer gracias a Juan del Castillo que trabajó en el monasterio en el período que va de 1521 a 1601. Este período coincide con parte del reinado del rey Felipe III de España y II de Portugal (1598-1621) que mandó introducir cambios en la decoración del monasterio. Además podría haber adquirido sus conocimientos en España ya que fue donde trabajó primero. Juan del Castillo era oriundo de Cantabria y trabajó entre otros lugares en la catedral de Sevilla, donde también trabajó Simón de Colonia (**Muñoz Párraga y Borrás Gualis, 2000**), autor de la iglesia de Santa María de Aranda de Duero, y Juan Gil de Hontañón padre de Rodrigo Gil de Hontañón (**Muñoz Párraga y Borrás Gualis, 2000**). Posteriormente, Juan del Castillo, ejerció su profesión en Portugal.

El Palacio del Infantado no se ha podido relacionar a través de sus arquitectos o maestros de obra pero sí se sabe que fue en 1570 cuando se modificó la fachada principal, por lo que parece oportuno señalar que la pátina pudo ser aplicada en ese momento para igualar la fachada, y al mismo tiempo seguir lo que parece la moda de la época.

En cuanto a las relaciones con otros países, éstas se pueden establecer primero con Italia. Los condes que mandaron erigir la colegiata de Peñaranda de Duero fueron reyes de Nápoles de donde trajeron reliquias (alrededor de 1615) por lo que la moda pudo haber sido importada de allí. Pero ellos no fueron los únicos que mantuvieron relaciones con Italia como demuestra el hecho de que dos duques del Infantado, de distintas épocas, las tuvieran.

Podría por lo tanto haberse producido una transferencia del conocimiento entre Italia y España. En Italia, tal y como se puede comprobar en el Anexo 1 se han caracterizado pátinas con fosfato de calcio de distintas épocas. Sin embargo, muchos de los monumentos estudiados han sufrido restauraciones por lo que sería difícil determinar de qué época es exactamente la pátina. Por ejemplo, **Mariottini et al. (1989)** indican que la pátina del Relieve de Paris (Roma) presenta fosfato cálcico pero sólo señalan que este relieve es del s. II. d. C. y no que fue restaurado en el s. XVI lo que sí indican **Guidobaldi et al. (1982 y 1984)**. Otro ejemplo que presentan **Guidobaldi et al. (1982 y 1984)** que hacen dudar de si la pátina fue aplicada en los siglos XVI-XVII y no en la antigüedad, tal y como apuntaban **Gratzu et al. (1989)**, es el Arco de Séptimo Severo (Roma, s. III d. C.), del que indican que en la superficie no original encuentran fosfatos de calcio y del que dicen que la base fue excavada en el siglo XVI. De hecho **Soraluce Blond (2008)** afirma que: “En una ilustración de 1594 se aprecia el arco transformado en fortificación con una torre y parte de las almenas de coronación, época en la que el nivel del terreno había subido hasta una cota que casi llegaba a cubrir los arcos laterales”. **Guidobaldi et al. (1982 y 1984)** también hablan de la “Colonnace” en el Foro de Nerva (Roma, s. I d. C.) de la que indican que fue enterrada antes del siglo XV y desenterrado en el siglo XX, lo que invalidaría la teoría anterior a no ser que se retrotrajera la aplicación de la pátina al siglo XIV, o que la fecha de su enterramiento no sea correcta. Otros monumentos que sitúan las pátinas con fosfato cálcico en la antigüedad son los recopilados por **Del Monte et al. (1987)**: Arco de Augusto (Rimini, s. I a. C), Arco de Trajano (Ancona, s. I. d. C.). Y el estudiado por **Pennini Alessandri (1996)**: Arco de Tito (Roma, s. I d.C.). Si se observan imágenes del Arco de Augusto de Rimini se aprecia que ha quedado enmarcado por los restos de una muralla añadida posteriormente. Del Arco de Trajano en Ancona no se ha encontrado información suficiente sobre posteriores usos y del Arco de Tito (Roma), estudiado por **Lazzarini y Salvadori (1989)** -autores que afirman que la pátina es rica en fosfatos pero que no

presenta oxalatos- se sabe que fue encastillado por la familia de los Frangipani (**Soraluce Blond, 2008**), propietarios durante la Edad Media también del arco de Constantino, y quedó integrado en la muralla de la fortificación de esta familia romana.

En todo caso, este tipo de pátina en Italia no se encuentra sólo en monumentos de la Antigüedad ya que **Del Monte et al. (1987)** también citan la presencia de apatito en la iglesia de San Stefano de Bolonia (Bolonia, s. VI-XI) y **Salvadori y Realini (1996)** determinan su presencia en todos los edificios de Venecia que estudian, **Rampazzi et al. (2004)** en la iglesia de “San Michele in Foro” (s. XI-XIV) y en la iglesia de San Frediano (s. XIII-XVI) ambas de Lucca (Italia) y **Calia et al. (2008)** en la iglesia de San Giorgio Melpignano, Italia. **Calia et al. (2008)** datan la iglesia en el s. XVIII, pero esta es la fecha en la que fue ampliada, de hecho la fachada conserva la portada del siglo XVI. Además numerosos autores encuentran, mediante SEM, la presencia de fósforo en las pátinas como **Alessandrini et al. (1989a)** en la catedral de Cagliari (s. XIII-XVII), Italia, como **Lazzarini y Salvadori (1989)** en la catedral de “S. Zeno” (s. XII-XVII) e “iglesia de S. Zeno” (s. XII-XIV) ambas en Verona (Italia). **Amadori et al. (1989)** lo hacen en el Palacio Ducal de Urbino (s. XV-XVI), **Fassina et al. (1994)** en la iglesia Madonna dell’Orto (Venecia, s. XIV) o **Fassina (1995)** en la iglesia Madonna dell’Orto y en los Pilares Acritanos (Venecia, Italia), pilares que hoy se exponen en un lateral de la iglesia de San Marcos y que fueron llevados a Venecia tras el saqueo de Constantinopla llevado a cabo en la cuarta cruzada de 1204 (**Signes, 2011**). También detectan la presencia de fósforo **Amadori y Amadori (1996)** en monumentos de Pesaro (Italia) como el Palacio Ducal (s. XV, fachada rehecha en los siglos XVI, XVII y XIX), en la portada de la iglesia de S. Agostino (s. XIV-V) y en la portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro (s. XIV-XVIII). Igualmente lo hacen **Alessandrini et al. (1988)** en la cartuja de Pavia, (Italia, s. XIV-XVI), aunque no aportan datos de distribución del P, y **Alessandrini et al. (2000)** y **Alessandrini et al. (2002)** en la Procuraduría Vieja de la Plaza de San Marcos (Venecia, s. XII-XVI). Asimismo lo hacen **Droghini et al. (2009)** en la Catedral de Siena (Italia), que a pesar de iniciarse en el siglo XII creció con continuas intervenciones hasta el siglo XX.

El rango de edades en los monumentos italianos es demasiado amplio para centrar la aplicación de la pátina en un determinado siglo ya que no hay que olvidar que los edificios se realizan en diferentes fases constructivas y que la pátina pudo ser aplicada concretamente en una de ellas, o incluso que hubiera sido aplicada en posteriores

reformas o restauraciones tras la finalización de los monumentos. De hecho, un período que englobaría la mayoría de los monumentos, suponiendo que las pátinas no se han aplicado en la Antigüedad sino posteriormente, sería el que va del siglo XII al XVII.

Si se realiza la comparación con las pátinas de Grecia se observa cómo la mayoría de los monumentos, donde se ha encontrado pátina rica en fosfatos cálcicos, se emplazan en la Antigüedad, así **Kouzelis et al. (1989)** describen la presencia de fósforo en las pátinas del Partenón (Atenas, Grecia). **Kouzelis et al. (1989)** tienen en cuenta que esta capa se encuentra sobre partes de escultura rotas que cubren algunos grafitos de los cuáles el más antiguo es de 591 d. C., que los canalones del suelo también presentan pátina, y estiman que debieron ser realizados en la época bizantina junto con la fecha de construcción de la escalera (527-565 d. C.), por lo que plantean la hipótesis de que la aplicación de este tratamiento ocurrió durante la transformación del templo en una iglesia en los tiempos de Justiniano I (483-565 d. C.). Más tarde, **Kouzelis y Tolias (1996)** mencionan la presencia de hidroxiapatito en el sitio arqueológico de Delphi, en concreto en la “Stoa” de los Atenienses que fue excavado a partir del s. XIX, en el Templo de Zeus Olímpico (Atenas) y en el sitio arqueológico de Ceramicos (Atenas), más concretamente en el “Dipylon”. De estos monumentos no mencionan nada acerca de posibles reutilizaciones o restauraciones. También mencionan la presencia de pátina con hidroxiapatito en la iglesia de S. Teodoro (Atenas, s. XII).

Por su parte, **Gratziu et al. (1989)** encuentran fosfatos en la pátina del Mausoleo de Alicarnaso (350 a.C.), templo del que indican que fue reutilizado como fortaleza en el siglo XVI, por lo que se vuelve a situar la edad de la posible aplicación de la pátina alrededor del siglo XVI. La pátina de fosfatos también es caracterizada por **Maravelaki-Kalaitzaki (2005)** en las tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón y las paredes del “Erechtheum”, ambos monumentos de la Acrópolis. Es sabido que ambos monumentos fueron transformados en iglesia (**Dontas, 1994**), e incluso, con posterioridad, el Partenón se transformó en catedral gracias a los francos, para pasar luego al poder de catalanes-aragoneses y florentinos hasta que en 1456 Atenas fue conquistada por el ejército otomano, y fue transformado en mezquita, y el “Erechtheum” en harén. En 1683 el ejército veneciano que asediaba Atenas, bajo el mando del general Morosini, voló el Partenón al impactar un proyectil contra éste, que se estaba utilizando en ese momento como arsenal por los turcos (**Dontas, 1994**). Otros de los elementos de la Acrópolis como los Propíleos, según **Soraluce Blond (2008)**: “...



se mantuvieron prácticamente inalterados hasta el siglo XIV, cuando los florentinos tomaron la ciudad y llevaron a cabo obras para adaptar la puerta monumental con sus salas asociadas como palacio ducal y fortaleza, para lo que se levantó una gran torre toscana en la fachada principal del edificio, construida en piedra más oscura.” Por lo tanto queda clara la intensa actividad reconstructiva que ha sufrido la Acrópolis lo que no permite emplazar el empleo de las pátinas a la Antigüedad ya que podría ser posterior. Teniendo en cuenta los datos históricos se puede establecer que la pátina fue aplicada con anterioridad a 1683 momento en que se destruyó el Partenón y se podría establecer una relación con españoles o italianos aunque ésta sería con anterioridad a mediados del siglo XVII.

Como se ha visto tanto en las pátinas de Grecia como en las de Italia es más difícil establecer con certeza una época histórica, pero si se retoma el caso de España y se observan los datos aportados por otros autores se comprueba cómo el periodo histórico que va del siglo XV al XVII vuelve a ser común para las pátinas caracterizadas; así **Añorbe Urmeneta et al. (1994)** mencionan la presencia de fósforo en las pátinas naranjas presentes en la catedral de Zamora y en la iglesia de la Magdalena. En este trabajo no se concreta con exactitud si el P aparece sólo en uno de los monumentos o en los dos, sin embargo se sabe que a la catedral de Zamora sufrió numerosas transformaciones en el siglo XVI, algunas llevadas a cabo tras el incendio acaecido en 1591, incendio que provocó la desaparición de la portada norte y del claustro románico (**Rivera de las Heras, 2001**) y que la iglesia de la Magdalena fue construida entre los siglos XII-XIII con una marcada influencia bizantina (**Antón y Casaseca, 1910**) aunque podría tener elementos del siglo XV ya que hay inscripciones de esa fecha. **Pavía Santamaría et al. (1996)** detectan, mediante SEM, fósforo en la iglesia de San Esteban (Ábalos, La Rioja, s. XVI-XVIII), el monasterio Nuestra Señora de la Piedad (Casalarreina, La Rioja, s. XVI) y la iglesia de San Bartolomé (Logroño, La Rioja, s. XII-XVI), todas ellas con características góticas y más concretamente del siglo XVI. **García-Vallés et al. (1996b)** indican que en la pátina estudiada de la iglesia de Santa María de Montblanc (Tarragona, s. IX-XVI) -la fachada estudiada es del siglo XVII (1673-1688)- también encuentran fósforo y aunque consideran el origen de la pátina en su conjunto como natural, es posible que parte de las capas descritas se correspondieran con una pátina artificial (la capa de fosfatos) y otras con una pátina natural por lo que podría considerarse la reinterpretación de parte de la pátina. Igualmente sucede con la

catedral de Tarragona (**Garcia-Vallès et al., 1997**), de la que indican que el claustro y puertas laterales son del siglo XIII pero que el resto es gótico. Es importante indicar que el gótico tardío se desarrolló en España hasta principios del siglo XVI (**Muñoz Párraga y Borrás Gualis, 2000**).

**Navarro-Gascón et al. (1996)**, aunque no hablan de pátina sino de policromías, sí que mencionan la presencia de fosfato de calcio en el claustro del monasterio de Santo Domingo de de Silos, claustro construido en los siglos XII-XIII, pero del que se sabe se realizaron obras en los siglos XVI-XVII. **Campos-Suñol et al. (2008)** indican la presencia de pátinas ricas en fósforo en las fachadas del siglo XV y XVI de la iglesia de San Pablo y de la iglesia de San Isidoro en Úbeda (Jaén), y **Parra Crego (2011)**, de todos los monumentos estudiados en Palma de Mallorca, encuentra fosfato de calcio en aquellos que presentan elementos constructivos posteriores al siglo XIV: iglesia de Montesión (s. XVII-XVIII), catedral de Mallorca (s. XIII-XIX) y fachada del convento de Santa Teresa (S XVII). Mientras que la pátina del Tímpano de la Capilla de Sta. Aina del Palacio de la Almudaina, del siglo XIV, no presenta fosfato de calcio. Incluso, es curioso destacar cómo la presencia de fosfatos en el monasterio de San Francisco de Quito –Ecuador- (**Moropoulou et al., 2003**) coincide en la fecha de construcción con el siglo XVI, época en la que Ecuador era una provincia española, por lo que no es de extrañar que se empleara la misma técnica.

Se puede constatar como, en el caso español, todos los monumentos o los elementos constructivos donde se ha encontrado una pátina rica en fosfatos se podrían enmarcar entre los siglos XV y XVII. La única excepción la supone el caso del Palacio de Nuevo Baztán –Madrid- (**Alvarez de Buergo et al. 2000, 2002; Alvarez de Buergo y Fort González, 2003**) que fue construido entre 1709 y 1713 (**López Durán, 1932**), es decir a principios del siglo XVIII, por José de Churriguera. Aunque se trata del siglo XVIII no deja de ser el comienzo de este siglo por lo que no se puede descartar que se siguiera empleando por un breve tiempo la antigua técnica utilizada para aplicar la pátina.

El caso de **Cardell et al. (2009)**, el recubrimiento de una pared de la muralla del Albaicín (Granada, España), a pesar de presentar fosfatos de calcio no se incluye en la comparación, ya que tal y como muestran los autores el fosfato que se encuentra está presente en partículas sueltas y muy dispersas que como ellos afirman se corresponden con huesos calcinados y no con el tipo de capa de fosfatos cálcicos a la que nos referimos aquí. Y los casos de la Seo de Urgel y del Monasterio de San Cugat (**Garcia-**

**Valles et al. 1996a)** tampoco se han incluido en la comparación porque del primero queda clara la formación natural de la pátina en el artículo de **Blázquez et al. (1997)**, y del segundo no se pueden saber sus características al presentarse en este artículo un modelo de pátina obtenido de la suma de los resultados obtenidos de distintos monumentos (catedral de Tarragona, Seo de Urgel, monasterio de San Cugat, castillo de Montgri, iglesia de Randazzo y Torre de Pisa)

Teniendo en cuenta que en España la aparición de la pátina rica en fosfato queda bastante bien delimitada en el tiempo, del siglo XV al siglo XVII, con alguna posible excepción a principios del siglo XVIII; período que coincide con una época de gran riqueza de España (siglo XVI) sobrevenido tras la conquista de América, y que la mayoría de referencias sobre pátina rica en fosfatos se dan en Italia y Grecia, en concreto, y en su mayoría, en monumentos datados entre los siglos XIV y XVII, o en monumentos de la Antigüedad de los que se sabe que en la mayor parte de los casos han sido transformados con posterioridad, podría plantearse la teoría de que fue una técnica creada en el área Mediterránea, probablemente en Italia, y que fue transmitida entre otros medios -basándose en el gran número de monumentos que presentan este tipo de pátina en Venecia- gracias a la expansión del imperio comercial veneciano de la época. En el caso de Grecia la influencia florentina en la Acrópolis podría haber llevado a la aplicación de la pátina rica en fosfatos. La moda llegaría a España con un poco de retraso y a través de las relaciones creadas en ese período entre España e Italia ya que como es sabido hubo zonas de Italia que pertenecieron temporalmente a la corona española. Otra teoría es la que apuesta por que la técnica se utilizara en la Grecia antigua y la Roma antigua y se siguiera utilizando más tarde en iglesias y catedrales (**Martín-Gil et al., 2007**) pero no parece muy probable por el lapso de tiempo que existe entre las fechas de los monumentos estudiados. Lo que sí pudiera ser probable es que la técnica hubiera caído en desuso y que se recuperara con posterioridad. Aunque no se puede descartar del todo esta opción, con los datos obtenidos parece más plausible la opción que se propone en este estudio. En todo caso se trata de una teoría que habrá de ser debatida con posterioridad a la luz de más datos históricos y científico técnicos. Conviene recordar que esta teoría sólo es aplicable a las pátinas ricas en fosfato cálcico en las que este compuesto posea unas características determinadas, es decir que su procedencia no sea debida, por ejemplo, a una simple contaminación por excrementos de aves, y que tenga la apariencia de haber sido aplicada de forma líquida o coloidal.

Por último indicar que se tiene constancia de que la aplicación de una pátina independientemente de su mineralogía ya era una práctica empleada en el medievo, tal y como refiere **Franzini (1995)** en base a la existencia de la ilustración realizada por Jean Fouquet, en un códice del siglo XV (**Josèphe, 1465**), en el que se representa la construcción de un templo -el imaginario Templo de Salomón- en el que se observa cómo un trabajador está pintando o “patinando” la fachada de color ocre. Esta imagen ha sido utilizada para la portada de esta tesis ya que constituye una prueba más a favor de la teoría de un origen artificial de las pátinas históricas de los monumentos en España y que además se sitúa dentro del intervalo temporal en que las pátinas se pudieron aplicar.

No hay que olvidar que para la determinación del origen de una pátina hay que llevar a cabo un amplio estudio, incluyendo datos históricos, espectrofotométricos, geoquímicos y petrográficos, además de aspectos biológicos, porque no todas las pátinas han de ser artificiales, tal y como sucede en Ciudad Rodrigo, y su origen no puede ser determinado a simple vista.

## 6.7 Terminología

Como se expuso en el punto 3.1 de los antecedentes, la terminología que se refiere a la pátina *sensu lato* es muy diversa así como lo son las diferentes acepciones. Tras los resultados obtenidos y fijando la atención en el tipo de pátinas estudiadas en esta tesis, se trata aquí de fijar los posibles usos del término. A la hora de una primera aproximación al estudio de un material que recubre la piedra sería legítimo hablar de pátina en sentido amplio ya que no se ha procedido a realizar un análisis exhaustivo. Aún así, hay determinados recubrimientos como costras negras, revestimientos, etc., que son evidentes a primera vista, y, por lo tanto, debería tratar de minimizarse el empleo de la palabra pátina para designarlos.

Una vez estudiadas, se podría introducir una especificación en la denominación o clasificación de las pátinas, tal y como se apuntaba en el apartado 6.2, distinguiendo las pátinas compuestas principalmente de oxalatos de las pátinas en las que existe la presencia de oxalatos pero en las que éstos no tienen por qué ser el componente mayoritario, y en las que hay cabida para otros componentes como la calcita, el cuarzo, o los minerales de la arcilla, y, a su vez, distinguir si estas pátinas presentan fosfatos e

incluso, distinguir si existen pátinas ricas en fosfatos que aunque no presenten oxalatos sí compartan el resto de componentes mineralógicos.

Se podría pues considerar, tal y como se apuntaba en apartado 6.3 la clasificación en que se considera película (“film”) de oxalato de calcio aquella en la que éste es el aglutinante (**Droguini et al., 2009**). Sin embargo, y debido a la vinculación que existe desde hace años entre el término pátina y/o película (“film”) con los oxalatos habría que incluir ciertas matizaciones ya que se asocia de forma general “película de oxalatos” o “pátina de oxalatos” con la presencia de oxalatos independientemente de la cantidad en que se presenten. Otro problema es la inclusión del origen en la asignación del tipo de pátinas. Hay pátinas que contienen oxalatos, por ejemplo, las estudiadas en afloramientos de Australia por **Watchman y Campbell (1996)** que no muestran las mismas características microscópicas que las pátinas encontradas en monumentos, lo que prueba que, el hecho de que contengan oxalatos, no quiere decir que tengan características similares por lo que habría que distinguir las pátinas artificiales que contienen oxalatos de las naturales que también los tienen.

Por lo tanto, se propone que se utilice el término película (“film”) o pátina para designarlas en sentido amplio, y que posteriormente y tras haber sido estudiadas se matice su nombre añadiendo la composición y el posible origen. En el caso de la composición habría que indicar la presencia de oxalatos y/o fosfatos cálcicos ya que son los componentes que claramente diferencian a este tipo de recubrimientos de otros, y en el caso del origen si éste es natural o artificial. Por ejemplo, la pátina del monasterio de San Blas (Lerma) sería una pátina de oxalatos y fosfatos cálcicos de origen artificial.

La idea de mantener las dos designaciones película (“film”) o pátina se produce porque la percepción de su significado varía ligeramente entre España e Italia, y al ser Italia uno de los países donde se ha estudiado extensamente y que defiende el término película se considera necesario mantener este término, aún cuando el término pátina es ampliamente utilizado en Italia para designar este tipo de recubrimientos. En España es más común y habitual el empleo de la palabra pátina, y es por ello que se prefiere que se continúe utilizando este término.

Antes de proceder con las conclusiones, añadir que existen ciertos aspectos sobre los que sería necesario profundizar para adquirir un mayor conocimiento sobre las pátinas en su conjunto por lo que se proponen las siguientes líneas de **futura investigación**:

- Seguir investigando sobre la posible composición orgánica de la pátina. Para ello se está colaborando con el profesor Dr. Enrique Parra de la Universidad Alfonso X el Sabio utilizando cromatografía de gases, pero de momento, los resultados de las muestras analizadas han sido infructuosos.
- Seguir experimentando sobre su composición, en particular sobre el tipo de arcillas. La escasa cantidad de muestra no permite una separación de arcillas para su estudio por DRX por lo que sería aconsejable realizar estudios de DRX o de FTIR en el espectro cercano en instalaciones Synchrotron.
- Seguir experimentando distintas mezclas que pudieran dar lugar a la formación de una pátina semejante a las descritas en esta tesis.
- Elaborar un diagrama de fases del oxalato cálcico.
- Profundizar en el estudio químico mineralógico sobre las posibles transiciones entre el fosfato cálcico y el oxalato cálcico.
- Avanzar en el conocimiento de los mecanismos de cristalización de oxalato cálcico y fosfato cálcico sobre calcita, investigaciones que ya han empezado a desarrollar autores como **Ruiz-Agudo et al. (2011)** y **Wang et al. (2012)**.
- Partiendo de la recopilación de datos elaborada para realizar los antecedentes de esta tesis incidir en los estudios histórico-constructivos de los monumentos y sus relaciones entre ellos con el fin de poder establecer un contexto histórico, geográfico o socio cultural plausible.





## 7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En la presente tesis se han caracterizado pátinas de diferentes localidades de la Península Ibérica, y se han comparado entre sí y con los resultados obtenidos de estudios llevados a cabo tanto en España como en otros lugares del mundo, principalmente en Italia y Grecia. A continuación se enumeran las diferentes conclusiones así como una propuesta relativa a su terminología:

- Las pátinas se encuentran tanto en elementos ornamentales como en el conjunto de las fachadas de los monumentos estudiados, pero sus restos son escasos en la mayoría de los casos debido a procesos de pérdida de las mismas por desplacado del substrato pétreo o por alteración o intervención antrópica, como por ejemplo la limpieza de fachadas.

### COLOR

- Por norma general no existe una clara diferencia de color entre las pátinas estudiadas; sin embargo se han constatado diferencias en las pátinas del siglo XVIII. Se podría hablar por tanto de pátinas artificiales a las que se añadió un pigmento en forma de tierras (a la luz de los datos obtenidos por otras técnicas) y suponer que hubo un cambio, quizás en el tipo de tierras empleadas, en la técnica en el siglo XVIII.
- Aún así se presentan algunas particularidades. Se ha podido observar que algunas pátinas presentan el parámetro cromático  $a^*$  más elevado que el resto, es decir, su tendencia hacia el rojo es mayor. En el caso de alguna de las pátinas de Lerma, es posible que esto sea debido a la presencia de la capa externa más moderna. Otra explicación sería, tomando como base la hipótesis de un origen artificial de las pátinas, que las tierras o arcillas utilizadas para darles coloración tuvieran una tonalidad más rojiza. Esto sucedería con las pátinas de Covarrubias, Lisboa y de la Colegiata de Peñaranda de Duero.

- También se ha constatado que el mayor condicionante del color final es el pigmento utilizado en detrimento de la orientación de la fachada, aunque estudiando el caso individual del monasterio de Santa María de La Vid se ha podido observar cómo la orientación de la fachada sí puede influir, aunque únicamente si ésta es sur, produciéndose un incremento de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  así como del índice de amarillo.
- Se descarta que el color sea debido a la deposición de polvo atmosférico ya que se hubieran obtenido diferencias claras según la orientación de las fachadas y la posición relativa en las mismas, debido a que la influencia de la dirección de los vientos hubiese incidido en la distribución de las coloraciones. Sin embargo, no se puede obviar que la deposición de polvo atmosférico puede introducir ligeras modificaciones en el color final.
- Se descarta la hipótesis de que el color sea debido a la presencia de microorganismos que contribuyan a la pigmentación, ya que las melaninas, carotenoides u otros causantes del color, en el caso de que existiesen microorganismos, hecho que no se ha evidenciado, no explicarían la presencia de arcilla y de óxidos de Fe y Ti. Aún así no se puede descartar por completo una posible contribución de los microorganismos al color final de la pátina.
- Al comparar las pátinas analizadas con las estudiadas por otros autores se observa que la mayoría de ellas se encuentra en la misma región del espectro lo que indica la gran homogeneidad en el color que presentan las pátinas, lo cual contrasta con la gran cantidad de términos semánticos utilizados para su descripción y que hacen referencia a esta propiedad física, condicionados por el grado de subjetividad de cada individuo.

## MINERALOGÍA

- En la mayoría de los monumentos estudiados, la calcita y/o dolomita constituyen el mineral principal o más abundante. Es común la presencia de

oxalatos de calcio (whewellita y/o weddellita) y/o fosfatos de calcio. También puede presentar cuarzo, feldespatos o yeso dependiendo de la muestra. Además, por medio de microscopía electrónica se ha detectado la presencia de arcillas y oxi/hidróxidos de Fe.

- La calcita aparece como componente principal en la mayoría de las muestras y dado el cuidado con el que se ha realizado la extracción de polvo para evitar contaminación del sustrato y que no todas las muestras presentaban un sustrato rico en calcita, se puede considerar como el componente principal de la pátina y no producto de contaminación.
- El yeso, al igual que sucede en la mayoría de los estudios sobre pátinas de oxalatos y/o fosfatos no es un componente de la pátina en sí misma sino un producto de alteración del sustrato o un contaminante externo a la pátina (acumulado en superficie o presente en el interior de la pátina y de la roca por haber penetrado a través de las fisuras).
- En el global de las muestras existe más proporción de whewellita que en el conjunto de estudios previos lo que podría justificarse por haberse producido una mayor tasa de transformación de la weddellita a whewellita dado que muchas de las muestras fueron tomadas a menos de un metro de altura del suelo por lo que los fenómenos de ascenso capilar de agua podrían haberlas afectado proporcionando la humedad necesaria para favorecer la transformación.
- Se ha realizado por primera vez el estudio de la relación entre los fosfatos y su asociación a una determinada fase de oxalatos de calcio o a ambos. En el conjunto de estudios previos los fosfatos se relacionan con más frecuencia con ambas fases de oxalatos y menos con la forma aislada de weddellita, mientras que en los resultados de este estudio lo hacen más con la whewellita.
- No se ha podido observar una relación clara entre la presencia relativa de los componentes y las orientaciones de las fachadas, aunque sí existe un mayor número de muestras con orientación oeste en las que no se ha detectado la presencia de

oxalatos o fosfatos y mayor cantidad de fosfatos y weddellita en las fachadas con orientación sur. Quizás la mayor presencia de weddellita sea producida por la menor humedad relativa característica de las fachadas con orientación sur que no favorecería la transformación a whewellita.

- En cuanto a la relación con la edad de construcción la presencia de oxalatos se detectaba en las muestras del siglo XV al XVIII mientras que la presencia de contenidos elevados de fosfatos sólo en las muestras pertenecientes a los siglos XVI y XVII. El monasterio de La Vid es un claro ejemplo en el que en todas las muestras pertenecientes al siglo XVIII (claustro) no se han detectado fosfatos.

- La presencia de fosfato cálcico es mayor de la que suele presentarse en la bibliografía. Esto puede ser debido a dos factores que pueden estar diferenciados o actuar conjuntamente. Por un lado en las muestras del estudio habría una mayor población de fosfatos y por otro cabe la posibilidad de que en algunos estudios anteriores la presencia de fosfato pueda haber pasado desapercibida por las dificultades en su determinación o por no ser el objeto principal del estudio.

- Algunos de los problemas para la detección de los fosfatos cálcicos con DRX son su bajo grado de cristalización, y su posible enmascaramiento por la presencia de weddellita y en el caso de su detección por medio de FT-IR los problemas son que alguna de sus bandas se puede ver enmascarada por las del yeso o silicatos o posibles problemas en el muestreo de la muestra, extrayendo solo muestra de la capa más superficial no tan rica en fosfato.

## CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS

- De forma general las pátinas observadas al microscopio son continuas y con un aspecto exterior liso o ligeramente rugoso, con excepciones que presentan un aspecto grumoso. A veces el aspecto exterior de la pátina, a pesar de ser ésta lisa, puede ser ondulado por adaptarse la pátina a la topografía del sustrato, hecho que se ve acentuado cuando las características del sustrato pétreo provocan una

diferencia de relieve, por ejemplo los granos de cuarzo proporcionan un relieve positivo con respecto al cemento calcáreo. Con microscopía óptica no se suele observar una estructura interna definida, a excepción de alguna laminación, y en alguna ocasión la distinción de capas, mientras que con microscopía electrónica y microsonda electrónica se observan más características texturales.

- El estado de conservación de la pátina a escala microscópica es bueno aunque en algunas muestras se han encontrado fisuras. Es destacable cómo estas muestras que presentan fisuras coinciden con las áreas de los edificios en donde la pátina estaba más deteriorada a macroescala. Así se localizan en los lugares donde existían procesos de descamado o desplazado del sustrato, donde existía deterioro antrópico o donde habían sido eliminadas y sólo quedaban escasos restos de donde se muestreó.

- No se ha podido definir claramente la distribución de los oxalatos. Por medio de microscopía petrográfica no se ha podido establecer su distribución debido a su pequeño tamaño y a que se encontraban mezclados con el resto de los componentes y por medio de microscopía electrónica las diferencias de grises debidas al número atómico no eran evidentes y la falta de cristales morfológicamente bien definidos tampoco permitió su distinción clara de los cristales de calcita.

- El espesor de la pátina no suele superar el milímetro aunque hay excepciones donde una sola de las capas que conforman la pátina puede superar el milímetro. La media del espesor de las pátinas estudiadas es de 100  $\mu\text{m}$ .

- El espesor de la pátina no depende del tipo de sustrato pero sí que parece haber cierta relación del espesor de la pátina con la importancia del edificio o del elemento constructivo. Así, en relación con la relevancia de la fachada o del elemento constructivo se observa como dentro de una misma fachada presentan un mayor espesor las pátinas que se encuentran en la zona ornamental. Es más, en las pátinas de la entrada al cuarto nuevo del Monasterio de Santa María de La Vid existe una repetición de la secuencia de las capas, lo que podría indicar, asumiendo la hipótesis artificial del origen de la pátina, que ha existido una reaplicación.

- La capa más fácilmente distinguible con microscopía óptica y presente en todas las muestras que han resultado ser pátinas de oxalatos y no una capa de suciedad o de acumulación de arcillas (algunas de las muestras de Ciudad Rodrigo), es la capa denominada naranja y tiene un espesor medio de 50  $\mu\text{m}$ . Aún así el espesor dentro de una misma pátina es variable, por lo general en un rango desde los 12  $\mu\text{m}$  hasta los 200  $\mu\text{m}$ .
- En algunas muestras también es distinguible con microscopía óptica una capa con carácter isótropo en la parte interna de la pátina, localizada debajo de la capa naranja y que se encuentra en contacto con el substrato. El espesor medio de esta capa es de 120  $\mu\text{m}$  pero puede llegar a alcanzar los 600  $\mu\text{m}$ . Al observar las muestras con SEM es posible observar como la capa de carácter isótropo es una capa constituida exclusivamente por fosfato cálcico.
- En ocasiones las capas puede presentar granos detríticos (ejemplo del Arco de la cárcel de Lerma o del monasterio de Santa María de La Vid) que parecen haberse añadido, dado su tamaño, para dar cohesión.
- No se ha detectado la presencia de microorganismos ni de restos de los mismos.
- En resumen, se ha observado que las pátinas estudiadas pueden estar formadas por 1, 2 ó 3 capas principales. Estas capas, a veces, son distinguibles por microscopía óptica pero en otras ocasiones es necesaria la utilización del microscopio electrónico de barrido. En todo caso es necesario el uso de éste para determinar la composición de cada una de las capas. Por lo general las pátinas de este estudio están formadas por 1 ó 2 capas. Solo hay un caso en el que se observan 4 capas, que son las muestras de entrada al cuarto nuevo del monasterio de Santa María de la Vid pero, como se ha indicado anteriormente, se trata de la repetición de una secuencia de dos capas.
  - Cuando lo que se encuentra es **una sola capa** se pueden dar dos situaciones, que en ella esté presente una cantidad considerable de P o que éste sea escaso o inexistente.

- En los casos en que son distinguibles las **dos capas** puede suceder que la capa interna sea rica en P y Ca pero que también presente Al, K, Si y Fe, o que la capa interna esté constituida sólo por fosfato cálcico mientras que la capa externa, la capa naranja, presente en su composición Ca, Si, Al, P, Fe y K como elementos principales. En este caso la capa interna se caracteriza por su carácter isótropo siempre y cuando tenga el espesor suficiente para ser reconocible por microscopía óptica.
  - Cuando existen **tres capas** se pueden dar dos casos, o bien las dos capas internas son similares a las de otras pátinas analizadas en este estudio, pero la capa más externa es diferente lo que hace suponer que esta capa más externa puede haberse aplicado posteriormente a la aplicación de la pátina original, o bien existe una capa interna rica en fosfato cálcico pero que también comparte componentes de la capa naranja (Al y Si aunque no Fe) y en la que luego hay una gradación en la presencia de ciertos elementos hacia el exterior lo que permite dividir la parte externa en dos capas, que son bastantes similares a la capa naranja que se encuentra de forma individual en otras muestras y en la que ya existe la presencia de Fe y K.
- La gradación en la presencia de elementos se suele dar dentro de la capa naranja, independientemente del número de capas que conforme la pátina, siendo más rica en P, en los casos en que el P está presente, hacia el interior y aumentando la cantidad de Si, Al, K y sobre todo de Fe hacia el exterior.
  - Al igual que el espesor de la muestra parece tener relación con la importancia del edificio o del elemento constructivo parece que hay cierta relación con la existencia de cantidades relativamente altas de fosfato con estos mismos elementos o con la época constructiva.
  - El Ca está presente en todas las capas independientemente del número de capas que presenta la patina y del substrato pétreo sobre el que la pátina se apoye.



- En muchas de las muestras se han encontrado pequeñas partículas formadas por óxidos de Fe o por óxidos de Fe y Ti. Estas partículas podrían estar asociadas a la presencia de arcillas o a la adición de algún tipo de pigmento ocre.
- Existen otras partículas o pequeñas laminaciones no tan comunes como son la existencia de Ba y S (posible sulfato de Ba) o solo de Ba (posible óxido o hidróxido de Ba). También existen pequeños enriquecimientos en Pb. A veces se detecta algo de Sr asociado en la mayoría de los casos a los compuestos de Ba. El Ba podría provenir de algún producto utilizado para la consolidación o de restos machacados de cerámicas que hubieran sido utilizadas como pigmento. En algunas muestras se ha encontrado la presencia de Cu y Zn, o solo de Zn, o de Cu y Zn, con otros elementos como Cr, Ni y Mn. El Sr también podría relacionarse con la presencia de yeso, mientras que otros elementos como Cu, Zn, Cr, Ni, Mn o Pb podrían haber sido generados por la contaminación. El Mn se asocia a la presencia de Fe y Ti por lo que podría estar relacionado con los pigmentos utilizados.
- Cuando la capa fosfática posee suficiente entidad se pueden distinguir, en el estudio de lámina delgada, dos tipos de texturas: **filamentosa y esponjosa**.
- La textura filamentosa se observa más claramente en contacto con el substrato y se desarrolla sobre cristales de calcita y no sobre cristales de cuarzo lo que sugiere que o bien el fosfato cálcico está reaccionando con la calcita o bien el precursor de éste haya reaccionado con la calcita.
- Cuando el fosfato cálcico no llega a formar una capa totalmente aislada del resto de los componentes se observan acumulaciones de éste con un aspecto entre fibroso y esponjoso.
- Entre las similitudes que existen entre las pátinas estudiadas y otros trabajos de pátinas en monumentos se ha encontrado la existencia de la capa naranja-marrón y de elementos como Ca, Si, Al, Fe, K y Mg. Sin embargo, la descripción de una capa de fosfatos con características similares (textura filamentosa o esponjosa) a

algunas de las muestras estudiadas en esta tesis es más común en las muestras analizadas en Grecia que en las italianas.

- Por otra parte, las pátinas estudiadas en esta tesis, difieren de algunas capas de oxalatos descritas en la bibliografía en las que estos constituyen el elemento principal como son las capas de oxalatos encontradas sobre ladrillos.

#### EVALUACIÓN DE TÉCNICAS PORTÁTILES (EDXRF y LIBS):

- Para ambos equipos se establecieron condiciones de medida adecuadas para el estudio de pátinas.
- Ambas técnicas han resultado útiles para una primera aproximación al estudio de las pátinas, pero dado que solo aportan los de composición elemental no se pueden utilizar como sustitutivo de un estudio completo.
- La técnica EDXRF posee unos límites de detección más bajos para determinados elementos que la técnica LIBS (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, y Pb) y posee la ventaja de detectar todos los elementos en un solo espectro.
- A cambio la técnica LIBS permite realizar medidas en profundidad, pudiendo diferenciar cambios de composición del exterior al interior. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al ser un material pétreo la dureza del mismo no permite obtener el mismo grado de penetración que en una obra pictórica por lo que para un estudio más detallado sigue siendo necesario el empleo del SEM. La técnica LIBS también aporta la ventaja de poder estudiar el P sin las interferencias que pueden ocurrir en la EDXRF con los picos de escape del calcio.

#### DISEÑO DE PÁTINAS: EFECTIVIDAD Y DURABILIDAD

- La efectividad de las muestras fue mayor en las muestras elaboradas con leche de cabra que con las elaboradas con otro tipo de leche. Igualmente sucede con la

durabilidad aunque hubo una muestra (6) realizada con leche de oveja que también presentaba buena durabilidad.

- Las muestras efectuadas con pasta de cal y calcio caseinato también presentaron buena efectividad aunque mala durabilidad.

- Las muestras elaboradas con ácido oxálico 2-hidrato y di-Amonio oxalato 1 hidrato presentaron mala efectividad y mala durabilidad.

- La preparación realizada con aceite de linaza y huevo presenta buena efectividad y durabilidad mientras que no lo presenta la realizada con estos componentes pero a la que se le añadió yeso.

- En cuanto a la similitud con las pátinas de los monumentos se ha podido observar cómo la precipitación de fosfato cálcico es posible a partir de un precursor como la leche combinado con pasta de cal, independientemente del tipo de leche empleada al cabo de un año de exposición.

- Sin embargo, no se ha podido obtener la precipitación de oxalato cálcico en las mezclas elaboradas con componentes naturales. Las únicas muestras en las que han precipitado oxalatos son aquellas en las que se ha aplicado ácido oxálico 2-hidrato y di-Amonio oxalato 1 hidrato, es decir compuestos químicos de laboratorio que no estaban disponibles en los siglos XV, XVI, XVII y XVIII.

- Como resultado de la evaluación de las características estéticas, de efectividad y durabilidad se observó que una de las preparaciones, la 31, aún no habiendo resultado el tipo de pátina caracterizado en los monumentos históricos de esta tesis, sí que daba lugar a un acabado durable y que asemejaba a una pátina envejecida por lo que se procedió a patentarla obteniendo así la patente de invención OEPM (Oficina Española de Patentes y Marcas) con el número de registro P200702293 , fecha de concesión: 27-01-2010, fecha de publicación: 16-02-2010 y N° de publicación: 2 319 057: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PATINAS O PELICULAS PARA SUPERFICIES PETREAS Y SUS APLICACIONES.

- Por otra parte una de las preparaciones, en la que se utilizó cola de huesos no proporcionó un resultado satisfactorio en cuanto al diseño de pátinas pero sí se le encontró utilidad en la formación de un nuevo tipo de acabado de la piedra por lo que se procedió a solicitar su patente en la OEPM el 28-11-2011 con el número de registro P201131916 bajo el título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN NUEVO ACABADO PARA SUPERFICIES PÉTREAS.

## ORIGEN

- Como se ha recogido en los antecedentes los oxalatos de calcio aparecen tanto en pátinas como en pinturas o afloramientos naturales, y en este estudio han sido determinados en casi todas las muestras con independencia de la época constructiva. Resulta por tanto difícil intentar establecer un origen común del oxalato de calcio y es más adecuado estudiar cada caso de forma individual.
- Por lo tanto el estudio del origen se debe centrar en el estudio de la pátina en su globalidad y no en uno de sus componentes.
- Se tiene constancia de que la aplicación de una pátina ya era una práctica empleada en el medievo, tal y como refiere Franzini (1995) en base a la existencia de la ilustración de un códice del siglo XV (J. Fouquet, *Antiquités Judaïques*, Bibliothèque Nationale de Paris, M.247, f. 163) en el que se representa la construcción de un templo -el imaginario Templo de Salomón- en el que se observa cómo un trabajador está “pintando” o “patinando” la fachada de color ocre.
- En este trabajo se interpretan la mayoría de las pátinas como artificiales pero no se ha podido establecer el origen del oxalato cálcico, así, y teniendo en cuenta los diferentes estudios de otros autores que han demostrado la formación de oxalato cálcico cultivando distintas colonias de microorganismos no se desestima que el origen del oxalato cálcico pudiera haber sido generado o favorecido por la actividad pasada de estos microorganismos. Aunque también podría haberse producido por la introducción de ácido oxálico a través de plantas con alto contenido en este

compuesto o por la mineralización de alguna sustancia de tipo orgánico utilizada en la preparación de las pátinas.

- Las pátinas, podrían ser, por lo tanto, el resultado de una aplicación de una lechada de cal o agua de cal con pigmentos que proporcionarían el color (minerales de la arcilla y/o óxidos e hidróxidos de Fe). Asimismo, sería necesaria la presencia de alguna sustancia de tipo orgánico cuya mineralización explicara la presencia del fosfato de calcio y también la posible formación del oxalato de calcio.
- Se puede considerar la presencia de capas de fosfato como un indicativo del origen artificial de la pátina ya que resulta muy difícil explicar el espesor de las capas ricas en fosfato sin haber encontrado evidencias de la actividad de microorganismos pasados o actuales.
- Los datos texturales observados en las capas ricas en fosfato cálcico sugieren que esta sustancia se debió aplicar de forma líquida o coloidal ya que no se han encontrado fragmentos sino una textura filamentosa o esponjosa lo que desestima la hipótesis de la aplicación de un pigmento a base de huesos machacados pero sí abre la puerta a sustancias orgánicas como la leche o derivados de la leche como la caseína o el caseinato de calcio o las colas de origen animal. Se descarta el uso de cola de huesos al estar formada por la parte orgánica del hueso (colágeno) y no por la parte mineral (hidroxiapatito).
- La textura filamentosa podría ser interpretada como la reminiscencia de filamentos orgánicos, lo que indicaría la existencia en el pasado de microorganismos filamentosos que se habrían mineralizado en fosfato cálcico; pero, tras analizar las muestras empleando la metodología adecuada (Wierzechos y Ascaso, 1994) para la detección de microorganismos por microscopía electrónica se observa que la pátina no contiene microorganismos vivos o restos de éstos. A pesar de la ausencia de éstos o de sus restos podría pensarse que la mineralización no ha dejado resto de los microorganismos. Sin embargo la capa fosfática tiene un gran espesor por lo que la mineralización debió ocurrir bajo una colonización microbiana extensiva y de larga duración. La mayoría de los monumentos se

encuentran en áreas no muy afectadas por la contaminación urbana, lo que favorece la supervivencia de estos organismos. Por lo tanto si los microorganismos hubieran estado relacionados con la formación de la capa fosfática tendría que ser posible el reconocimiento de organismos vivos o de sus restos, por lo que se infiere que no fueron la causa de la presencia de fosfato cálcico. Además este aspecto filamentoso es observado en dos dimensiones (láminas delgadas). Al observar las muestras en tres dimensiones se constata que lo que parecían filamentos son en realidad una masa de fosfato cálcico que rodea otros cristales como los de cuarzo o calcita.

- El hecho de que en las mezclas elaboradas tratando de recuperar la técnica se haya podido observar cómo la precipitación de fosfato cálcico a partir de un precursor como la leche incide en esta posibilidad.
- El caso de las pátinas de Ciudad Rodrigo es diferente de los demás ya que existe, en la mayoría de las muestras estudiadas, una pátina compleja, en parte natural, en parte artificial. Lo más probable es que se aplicara una capa artificial de escaso espesor que ha provocado que las arcillas que migraban del substrato quedaran retenidas por la pátina exterior. Se infiere esta hipótesis como consecuencia de la distribución que presentan las arcillas; así las más internas se encuentran orientadas de forma perpendicular al substrato mientras que las más externas junto con otros componentes (por ejemplo granos de cuarzo) se encuentran orientadas de forma paralela a éste.
- De los resultados de esta tesis se desprende que en la Península Ibérica no se han encontrado pátinas ricas en fosfato cálcico anteriores al siglo XV ni posteriores al siglo XVIII y que las pátinas del siglo XVIII diferían en cuanto a color y composición del resto de pátinas estudiadas (siglos XV al XVII) por lo que se puede plantear que hubo un cambio en la tecnología que quizás podría asociarse o, a pérdida de conocimiento o a factores económicos.
- Si se comparan los resultados de este estudio con los de otros estudios efectuados en España se corrobora que la aparición de la pátina rica en fosfato

queda bastante bien delimitada en el tiempo, del siglo XV al siglo XVII, con alguna posible excepción a principios del siglo XVIII.

- Al compararse con las pátinas de Grecia y las de Italia es más difícil establecer con certeza una época histórica. Aún así, se ha podido relacionar la historia de diversos monumentos, de los señores que encargaron la obra o de los arquitectos, aparejadores o maestros de obra que trabajaron en ellos, centrando la aplicación de la pátina en la Península Ibérica entre los siglos XV y XVIII. Asimismo se han establecido relaciones cronológicas con otros monumentos estudiados en Grecia o en Italia y que permiten plantear distintas hipótesis:

Podría haberse producido una transferencia del conocimiento entre Italia y España. Teniendo en cuenta que en España la aparición de la pátina rica en fosfato queda bastante bien delimitada en el tiempo, del siglo XV al siglo XVII, con alguna posible excepción a principios del siglo XVIII; período que coincide con una época de gran riqueza de España (siglo XVI) sobrevenido tras la conquista de América y que la mayoría de referencias sobre pátina rica en fosfatos se dan en Italia y Grecia, en concreto y en su mayoría, en monumentos datados entre los siglos XIV y XVII o en monumentos de la Antigüedad de los que se sabe que en la mayor parte de los casos han sido transformados con posterioridad podría plantearse la teoría de que fue una técnica creada en el área Mediterránea, probablemente en Italia y que fue transmitida entre otros medios -basándose en el gran número de monumentos que presentan este tipo de pátina en Venecia- gracias a la expansión del Imperio comercial veneciano de la época. En el caso de Grecia la influencia florentina en la Acrópolis podría haber llevado a la aplicación de la pátina rica en fosfatos. La moda llegaría a España con un poco de retraso y a través de las relaciones creadas en ese periodo entre España e Italia ya que como es sabido hubo zonas de Italia que pertenecieron temporalmente a la corona española.

Otra hipótesis podría ser que la técnica se utilizara en la Grecia antigua y la Roma antigua y se siguiera utilizando más tarde en iglesias y catedrales, pero un argumento en su contra sería el lapso de tiempo que existe entre las fechas de los monumentos estudiados. Lo que sí pudiera ser probable es que la técnica hubiera



caído en desuso y que se recuperara con posterioridad. Aunque no se puede descartar del todo esta opción con los datos obtenidos parece más plausible la primera opción que se propone en este estudio. En todo caso se trata de una hipótesis que habrá de ser debatida con posterioridad a la luz de más datos históricos y científico técnicos. Por último conviene recordar que esta teoría sólo es aplicable a las pátinas ricas en fosfato cálcico en las que éste posea unas características determinadas, es decir que su procedencia no sea debida por ejemplo a una simple contaminación por excrementos de aves, y que tenga la apariencia de haber sido aplicada de forma líquida o coloidal.

## CLASIFICACIÓN Y TERMINOLOGÍA

- Comparando los datos obtenidos en este estudio con los estudios previos se ha podido establecer una distinción entre tipos de las denominadas de una manera general pátinas de oxalatos:

- Aquellas en las que sólo se detectan oxalatos.
- Aquellas en las que además de otros componentes sólo se detectan oxalatos y no fosfatos.
- Aquellas que tienen en su composición fosfatos asociados o no a oxalatos (la presencia puntual de fosfatos causada, por ejemplo, por acumulación de excrementos no se consideraría para esta clasificación).

- En función de esta clasificación se propone una nueva terminología para referirse a las pátinas. Por una parte se considera que la denominación película es legítima ya que ha sido usada por diversos autores, pero que esto no excluye que se pueda o deba usar el término pátina para designar a este tipo de recubrimiento ya que ha sido el que inicialmente se utilizó y el más utilizado en la literatura. El término película de oxalatos podría quedar restringido a aquellas pátinas constituidas únicamente por oxalatos de calcio, aunque en la mayoría de los casos no reunirían los requisitos de la definición de la recomendación italiana NorMal que indica que la película ha de separarse fácilmente del sustrato.

- Si bien es cierto, el término pátina es ambiguo, por lo que sería necesario precisar si ésta es natural o artificial, o si contiene oxalatos o fosfatos, ya que indicar solo pátina de oxalatos podría crear confusión sobre si es una pátina de origen biológico o es una pátina artificial en la que hay oxalatos, ya sean estos de origen biológico o no. Igualmente sucede con los fosfatos cuyo origen puede ser consecuencia de una aplicación artificial o que su presencia sea puntual y de origen natural. Lo que ha quedado claro es que la aparición conjunta de oxalatos y fosfatos, con la condición de que los fosfatos aparezcan en gran cantidad y con unas determinadas características microscópicas, es significativa de la presencia de una pátina artificial por lo que se sugiere que al hablar de pátinas, se mencione la presencia de ambos componentes si los hubiere.
  
- Por ello, se propone que el término pátina en conservación no se utilice en los casos que haya un sustituto claro, por ejemplo costra negra, y que en los casos en los que haya dudas se precise si se trata de una pátina natural o artificial y esto acompañado, a su vez, por otros términos definitorios como “de oxalatos”, “de fosfatos” y “de oxalatos y fosfatos”. Así una pátina natural de fosfatos podría ser causada por excrementos de paloma y una pátina artificial de fosfatos designaría el resultado de un tratamiento protectorio pasado.
  
- También sería aceptable la utilización del término pátina en sentido amplio en el caso de duda sobre el recubrimiento que se estudia hasta que los resultados del pertinente estudio permitan otorgar la correcta denominación.

Por último concluir este trabajo insistiendo en el hecho de que para la caracterización de la pátina y la determinación de su origen hay que llevar a cabo un amplio estudio, incluyendo datos históricos, cromáticos, geoquímicos, biológicos y petrográficos.

## 7. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Patinas from different areas on the Iberian Peninsula were characterised and compared to one another and to the findings for studies conducted in Spain and other areas of the world, primarily Italy and Greece. The conclusions and a proposal for a new terminology are discussed below.

The patinas were found on ornamental elements as well as on the façades of the monuments studied, although the volume of material remaining was often scant as a result of the detachment of the stone substrate or anthropic alterations, including such measures as façade cleaning.

### COLOUR

Generally speaking, the only clear differences in colour were observed between the eighteenth century and other patinas. The patinas may therefore be assumed to be artificial and to contain a clay pigment (in light of the data obtained with other techniques), the nature of which presumably changed in the eighteenth century.

Nonetheless, certain particularities were observed. Some of the patinas had a higher  $a^*$  value than the rest: i.e., their hue was somewhat redder. In some of the patinas collected at Lerma, this observation may be attributed to the presence of a more modern outer coat. Assuming an artificial origin for the patinas, another explanation would be that the soil or clay used as a pigment was itself redder. This may have been the case for the patinas collected in Lisbon and two towns in the Spanish province of Burgos, Covarrubias and Peñaranda de Duero (collegiate church).

The pigment used was observed to have a greater effect on the final colour than façade orientation. Nonetheless, south orientation may impact the final colour. This

possibility is supported by the Santa María de La Vid Monastery findings, where the values of parameters  $a^*$  and  $b^*$  as well as the yellowness index were observed to be higher on the south than on the other façades.

The deposit of atmospheric dust was ruled out as an explanation for patina colour, for if that were the case, colour distribution would be heavily impacted by wind direction and therefore vary with façade orientation and relative position. While no such evidence was found, however, the possible role of atmospheric dust in inducing slight differences in final patina colour cannot be denied.

The presence of pigment-producing microorganisms was likewise disregarded, for the melanins, carotenoids and other colour-inducing substances attributable to microorganisms, for whose existence no evidence was observed, would not explain the presence of clay or iron and titanium oxides in the patinas. Even so, the possible contribution of microorganisms to the final colour of the patinas cannot be rejected entirely.

A comparison of the patinas analysed to the substances studied by other authors revealed that most lay within the same region of the spectrum. This fact, taken as clear proof of the uniformity of patina colour, contrasts with the wide variety of terms used in the descriptions found in the literature, an indication in turn of the subjectivity of colour perception.

## MINERALOGY

In most of the monuments studied, the material in greatest abundance was calcite or dolomite. Calcium oxalates (whewellite or weddellite) and calcium phosphates were also commonly observed, along with quartz, feldspar or gypsum, depending on the sample. Moreover, scanning electron microscopic studies identified clays and iron oxides and hydroxides.

Calcite appeared as the main component in most of the samples. Given the care with which the powder was extracted to prevent substrate contamination and

inasmuch as not all the samples had a calcite-rich substrate, this mineral was interpreted to be the main component of the patinas, rather than a contaminant.

As in most studies on oxalate and phosphate patinas, gypsum was not observed to be a component of the patina *per se*, but a product of substrate alteration or a pollutant unrelated to the patina that accumulated on the surface or penetrated through cracks into the patina or its substrate.

In the samples overall, a higher proportion of whewellite was observed than in prior studies. That finding may be attributed to a higher weddellite to whewellite conversion rate: many of the samples were taken at less than one metre from the ground, where more intense capillary absorption would provide the moisture required for that conversion.

A statistical analysis of phosphate presence in the samples was conducted for the first time, along with the association between phosphates and one or both calcium oxalates. In previous studies, phosphates were reported to be related to both oxalate phases and less to weddellite separately, whereas according to the present findings, they were associated most intensely with whewellite.

No clear relationship could be drawn between the relative presence of the components and façade orientations, although a larger number of samples taken from westward oriented façades contained no oxalates or phosphates, while the samples from façades facing south had a higher phosphate and weddellite content. The greater presence of weddellite in the latter may be due to the lower relative humidity characteristic of southward façades, which would retard the conversion to whewellite.

Oxalates were found in the fifteenth to eighteenth century samples, whereas high quantity of phosphates was observed in the sixteenth and seventeenth century materials only. None of the eighteenth century samples from the Vid Monastery cloister, for instance, contained phosphates.

Nonetheless, the calcium phosphate content was higher in the present samples than normally reported in the literature. This may be attributed to one of two factors or both together. On the one hand, the samples studied here may have had a larger phosphate population. On the other, the presence of phosphate may have gone unnoticed in previous studies because this substance is difficult to identify or because it was not the primary target of the research conducted. Calcium phosphate is often difficult to detect on XRD patterns because of its low crystallisation rate and its possible masking by weddellite. On FTIR spectra, the phosphate bands may be masked by gypsum or silicate signals or fail to appear if only the shallowest layer of the sample, where the phosphate content is low, is analysed.

## MICROSCOPIC CHARACTERISTICS

Generally speaking, under the microscope the patinas were found to have a continuous and smooth or slightly gnarled (and only exceptionally lumpy) outer surface. In some patinas, the surface was undulated to adapt to the substrate. This effect was accentuated when the stone substrate exhibited differences in relief: quartz grains, for instance, protrude outward from calcareous cement. Optical microscopy normally revealed no clearly defined internal structure outside of some scaling and occasional evidence of the existence of several layers, while textural characteristics could be observed in greater detail with scanning electron microscopy and electron microprobe techniques.

At the microscopic scale, the patina was in good condition, although some of the samples were observed to be cracked. The cracked samples were found in the materials taken from buildings where the patina exhibited greatest macro scale deterioration, i.e., areas characterised by substrate scaling or detachment, anthropic decay or the elimination of all but traces of the patinas.

Oxalate distribution could not be clearly determined with petrographic microscopy because of the small size of the particles, which were intermingled with the other components. Under SEM, in turn, the differences in shades of grey relating to the atomic number were not obvious and the lack of clearly defined

crystal morphologies constituted another obstacle to distinguishing between calcium oxalates and calcite.

The patinas were not normally more than one millimetre thick, although exceptions were observed in which just one of the layers measured over one millimetre. The mean thickness of the patinas studied was 100  $\mu\text{m}$ .

Patina thickness was observed to be unrelated to the type of substrate, although it did appear to bear some relationship to the importance of the building or construction element. On one and the same façade, for instance, the patinas over the ornamental areas were found to be thicker than on other elements. More than that, the patinas at the entrance to the new room in Santa María de la Vid Monastery had a duplicate sequence of layers, possibly denoting a two-stage application, assuming the artificial origin hypothesis is accepted.

The layer most readily distinguished with optical microscopy and present in all the samples that proved to be oxalate patinas and not soiled materials or clay particles (as in some of the Ciudad Rodrigo samples), was the so-called orange layer, with a mean thickness of 50  $\mu\text{m}$ . Nonetheless, orange layer thickness was generally uneven across any given sample, ranging from 12 to 200  $\mu\text{m}$ .

Under the optical microscope, some of the samples also exhibited an isotropic layer on the inner part of the patina, underneath the orange layer and touching the substrate. This isotropic layer was 120  $\mu\text{m}$  thick on average, but up to 600  $\mu\text{m}$  in some areas. SEM revealed that it consisted exclusively of calcium phosphate.

On occasion, the layers contained detrital grains (such as in the arch, all that remains of the city walls around Lerma, known as the "arch-prison" because it served that purpose at one time in its history, or in the monastery Santa María de La Vid), which, judging from their size, were more than likely added as bonding agents.

Neither microorganisms nor their remains were observed.



In short, the patinas studied were observed to comprise one, two or three main layers. While these layers were sometimes distinguishable under the optical microscope, on other occasions detection was only possible with scanning electron microscopy. Moreover, SEM was invariably needed to determine the composition of each layer. As a rule, the patinas studied here had one or two layers. Only one series of samples was found to have four layers, namely the ones taken at the entrance to the new room in Santa María de la Vid Monastery, although as noted above, these were actually double dose patinas.

- When a **single layer** was found, one of two situations was observed: the P content was either substantial or negligible or non-existent.
- Where **two layers** could be distinguished, the inner layer was either P- and Ca-rich, also containing Al, K, Si and Fe, or consisted of calcium phosphate only. The main elements in the outer orange layer, in turn, were Ca, Si, Al, P, Fe and K. Where the inner layer was thick enough to be examined under an optical microscope, it was found to be isotropic.
- Where **three layers** were present, two situations were observed. In some cases, the two inner layers were similar to the layers in the other patinas analysed, while the outer-most layer was different, indicating that it may have been added later. In others, a calcium phosphate-rich inner layer shared some of the orange layer components (Al and Si, but not Fe), which were graded outwardly. On those grounds, the outer region could be divided into two layers that were fairly similar to the single orange layer observed in the two-layer samples and characterised by the presence of Fe and K.
- The inward-outward gradation of certain elements was usually observed in the orange layer, regardless of the number of layers in the patina. Where P was present, the phosphorous content rose in the inward direction, while the concentration of Si, Al, K and especially Fe increased outwardly.

Just as sample thickness appeared to be related to the importance of the building or the construction element, phosphate concentration tended to be higher on the patinas covering such elements, or to depend on the period when they were built.

Calcium was present in all layers, regardless of their and the nature of the stone substrate on which they rested.

Many of the samples contained small Fe or Fe and Ti oxide particles, perhaps associated with the presence of clays or the addition of some manner of ochre pigment.

Other particles or tiny flakes were also found, albeit less commonly: these included Ba and S (possibly barium sulfate) or Ba alone (possibly barium oxide or hydroxide). Small Pb enrichments were also identified. Some Sr was detected at times, nearly always in association with Ba compounds. The origin of this barium may have been a consolidating substance or crushed ceramic remains added as pigments. Some samples were found to contain Cu and Zn, Zn alone, or Cu and Zn in combination with elements such as Cr, Ni and Mn. Strontium may have been related to the presence of gypsum, while other elements such as Cu, Zn, Cr, Ni, Mn or Pb may have been the result of pollution. As manganese was associated with the presence of Fe and Ti, it may have been related to the pigments used.

When the phosphate layer was thick enough, **filamentous and spongy** textures could be distinguished in the thin section studies.

The filamentous texture was observed to be more clearly in contact with the substrate and to grow on calcite but not on quartz crystals, suggesting that either calcium phosphate or its precursor reacted with the calcite.

When the calcium phosphate failed to form a layer wholly isolated from the rest of the components, it was found to accumulate in structures with a semi-filamentous, semi-spongy texture.

The patinas studied by other authors were also observed to contain an orange-brownish layer and elements such as Ca, Si, Al, Fe, K and Mg. The existence of a phosphate layer with a filamentous or spongy texture such as observed in some of the samples studied for this dissertation was reported more frequently in the Greek than in the Italian materials, however.

Moreover, the patinas studied here differed from some of the oxalate layers described in the literature, in which the oxalates constituted the main element, such as in the oxalate layers on brick.

#### ASSESSMENT OF PORTABLE TECHNIQUES (EDXRF and LIBS)

The settings on both instruments were adjusted for accurate patina measurement.

Both techniques proved to be useful for a preliminary exploration, but since they furnish data on elemental composition only, they were not deemed to suffice as a substitute for a thorough study of patinas.

EDXRF has lower detection limits for certain elements (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, and Pb) than LIBS and affords the further advantage of recording all the elements on a single spectrum.

LIBS, in turn, can be used for in-depth measurements to differentiate outer and inner composition. Given the hardness of the material (stone) studied, however, this technique could not penetrate as deeply as in paintings, for instance. In other words, SEM was still needed for a more detailed analysis. A further advantage of LIBS is that it can be used to study P without the interference of the calcium escape peaks that may appear in EDXRF diffractograms.

#### PATINA DESIGN: EFFECTIVENESS AND DURABILITY

The mixtures made with goat's milk were more effective than the ones made with other types of milk. These materials were also more durable, although

durability was also observed to be high in one of the sheep's milk preparations (6).

The samples made with lime paste and calcium caseinate were likewise effective but scantily durable.

The samples prepared with oxalic acid dihydrate and diammonium oxalate monohydrate respectively exhibited both low effectiveness and low durability.

The linseed oil and egg product was both effective and durable, whereas adding gypsum to the mix lowered its performance in both respects.

After a year of exposure, calcium phosphate was observed to precipitate from precursors such as milk mixed with lime paste, regardless of the type of milk used, suggesting a certain similarity between these preparations and the patinas found on monuments.

Calcium oxalate was not observed to precipitate from the substances prepared with natural components, however. Oxalates precipitated only in the samples containing oxalic acid dihydrate or diammonium oxalate monohydrate, i.e., laboratory chemicals not available to fifteenth to eighteenth century monument builders.

The assessment of the aesthetic characteristics, effectiveness and durability of the preparations showed that mixture 31, while not yielding any of the types of patina observed on the historic monuments studied here, provided a durable finish that resembled an aged patina. It was consequently patented with the Spanish Patents and Trademarks Bureau (Spanish initials, OEPM) under patent number P200702293, awarded on 27-01-2010 and published on 16-02-2010 (publication No. 2 319 057): "Procedimiento de preparacion de patinas o peliculas para superficies petreas y sus aplicaciones" (procedure for preparing and applying stone surface patinas or films).

In addition, while one of the preparations containing bone glue yielded unsatisfactory results in terms of patina design, it was found to be useful for the formation of a new type of stone finish. A patent was likewise applied for from the OEPM on 28-11-2011 under incoming number P201131916 and entitled: “Procedimiento para la obtención de un nuevo acabado para superficies pétreas” (procedure for obtaining a new finish for stone surfaces).

## ORIGIN

As noted in the background information section, calcium oxalates appear in patinas, paintings and natural outcrops and in this study were found in nearly all the samples taken, regardless of the period when the monuments were built. In light of that ubiquity, the inherent difficulty in establishing a common origin for calcium oxalate renders case-by-case studies more appropriate.

Origin studies should consequently focus on the patina as a whole rather than on any one of its constituents.

Patinas were applied as early as the Middle Ages, as deduced from an illustration in a fifteenth century codex (J. Fouquet, *Antiquités judaïques*, Bibliothèque nationale de Paris, M. 247, f. 163) cited by Franzini (1995), whose depiction of the construction of the imaginary Temple of Solomon shows a worker “painting” the façade with an ochre “patina”.

In this study most of the patinas were interpreted to be artificial, although the origin of their calcium oxalate content could not be established. Inasmuch as other authors have reported the presence of calcium oxalate in microbial cultures, the possibility that the past activity of such organisms generated or favoured the calcium oxalate found in the samples studied cannot be ruled out altogether. Other possible origins are penetration by high oxalic acid content plants or the mineralisation of an organic substance used to prepare the patinas.

The patinas may therefore be the result of applying lime slurry or lime water containing pigments in the form of clay minerals or Fe oxides or hydroxides. In that case, some organic substance, whose mineralisation would yield calcium phosphate and perhaps calcium oxalate, would also have had to be present.

In the absence of any evidence of past or present microbial activity that would explain their existence, the presence of phosphate layers may be regarded as an indication of the artificial origin of the patinas.

The filamentous or spongy texture of the calcium phosphate-rich layers, together with the absence of separate fragments, suggest that this substance was applied as a fluid or colloid. These observations would rule out crushed bone as a source of pigments and would be consistent with the use of organic substances, and more specifically milk or milk products such as casein or calcium caseinate, or animal glues. Bone glue was most certainly not used, for it is found in the organic (collagen) rather than the mineral (hydroxylapatite) part of the bone.

The filamentous texture could be interpreted as the remains of organic filaments, denoting the past existence of filamentous microorganisms that would have mineralised into calcium phosphate. After analysing the samples with a method (Wierzbos and Ascaso, 1994) apt for detecting microorganisms with SEM, however, the patinas were found to contain no living microorganisms or their remains. That notwithstanding, mineralisation might be contended to have been so complete as to have left no trace of the microorganisms. The thickness of the phosphate layer, however, stands as evidence that if mineralisation occurred, it must have affected a large and long-lived microbial colony. Most of the monuments studied are located in areas not overly exposed to urban pollution, which would favour the survival of such organisms. Consequently, if microorganisms had induced the formation of the phosphate layer, some sign of their present existence or remains would have to be identifiable. The absence of any such evidence rules out their possible role in the accumulation of calcium phosphate. Moreover, the filamentous texture was observed in two-dimensional images (thin sections). When the samples were studied in three dimensions, what appeared to be filaments were

found to actually be a mass of quartz or calcite crystals surrounded by calcium phosphate.

The fact that calcium phosphate was observed to precipitate from a precursor such as milk in the substances prepared to reconstruct the formula for making patinas provides further support for the possibility of an artificial origin.

Most of the patinas sampled in Ciudad Rodrigo were found to be more complex than the rest: containing both natural and artificial components. The most likely explanation is that the artificial layer applied was very thin. As a result, the clays migrating from the substrate would be retained in the outer patina. This hypothesis is supported by the clay distribution observed: the inner-most particles were perpendicular to the substrate, while the outer-most materials adopted a parallel alignment, like the quartz grains and other components.

The present study identified no calcium phosphate-rich patinas on the Iberian Peninsula before the fifteenth or after the eighteenth century, while the eighteenth century patinas differed in colour and composition from the fifteenth to seventeenth century materials. The inference is that the technology changed, perhaps for historic (loss of craftsmanship) and perhaps for economic reasons.

A comparison of the present findings to the results of other studies conducted in Spain affords a basis for a fairly accurate delimitation of the timeframe when phosphate-rich patinas were in use, namely from the fifteenth to the seventeenth centuries, with a few possible early eighteenth century exceptions.

Such a delimitation based on a comparison with Greek and Italian patinas is more difficult. Nonetheless, an outline of the history of several fifteenth to eighteenth century Iberian monuments and their patinas, including the names of the noblemen who commissioned the works and their architects, engineers or master builders, was taken as a basis for establishing chronological relationships between these and Greek or Italian monuments. Several hypotheses ensued.

Knowledge of the techniques may have flowed between Italy and Spain. Most of the data on phosphate-rich patinas refer to Italian and Greek monuments, the vast majority dating from the fourteenth to the seventeenth centuries, or from Antiquity (and subsequently transformed in many cases). The technique might therefore be thought to have been developed in the Mediterranean area, probably in Italy. Indeed, it was applied to many monuments in Venice, from where the practice could have spread thanks to the city-state's commercial expansion in that period. In Greece, Florentine influence may have led to the application of a phosphate-rich patina to the monuments on the Acropolis. The practice would have reached Spain somewhat later thanks to the close relations between Spain and Italy at the time, since certain regions of Italy belonged temporarily to the Spanish crown. Moreover, the appearance of the patinas in Spain in a fairly well delimited timeframe, from the fifteenth to the eighteenth centuries (with a few early eighteenth century exceptions), would support this premise. As noted earlier, the more highly developed patinas appear to have been applied to more prominent buildings or elements. Particularly in the sixteenth century, the country was enjoying great wealth in the wake of its conquests in America, and as a consequence, Spain would have had the resources needed to undertake expensive construction techniques. These historic circumstances would also explain the presence of a patina on San Francisco Monastery at Quito, Ecuador.

Another hypothesis might be that the technique was used in ancient Greece and Rome and continuously through the Middle Ages, although the length of time involved detracts from the tenability of the premise. A more likely hypothesis is that the technique fell into disuse and was subsequently recovered. While this option cannot be wholly ruled out on the grounds of the present findings, the first alternative proposed here would appear to be more plausible. In any event, this issue should be addressed in greater depth as more historic and scientific-technical data become available. Lastly, under the hypotheses put forward, the existence of phosphates can only be used as evidence of an artificial patina if the phosphate layer exhibits specific characteristics, i.e., application as a fluid or colloid. Their mere presence, possibly attributable to the accumulation of bird excrement, for instance, would not suffice as such proof.



## CLASSIFICATION AND TERMINOLOGY

Based on a comparison of the data obtained in this study to prior findings, various types of what are generally known as oxalate patinas could be distinguished:

- patinas in which only oxalates are detected
- patinas in which in addition to other components, oxalates but no phosphates are detected
- patinas containing phosphates, associated with oxalates or otherwise (the sporadic presence of phosphates induced by the accumulation of excrements, for instance, would not be included under this heading).

In light of the foregoing, a new terminology is proposed for patinas. Firstly, while “film” is regarded to be a valid term because it has been used by a number of authors, its application does not exclude the use of “patina” to designate such coatings, inasmuch as the latter was the first and continues to be the most commonly used word in the literature. The term oxalate film could be confined to patinas consisting solely of calcium oxalates, although in most cases these materials would not comply with the Italian NorMal recommendation that requires films so denominated to be readily separable from the substrate.

Nonetheless, the word patina is ambiguous and should be used in conjunction with qualifiers to specify whether it is natural or artificial or contains oxalates or phosphates. The term oxalate patina alone could lead to confusion, for it fails to clarify the origin of the patina as purely biological, or as artificial but containing oxalates, biological or otherwise. A similar situation is generated around phosphates, whose origin may be artificial or, if their presence is sporadic, natural. This study has shown that the joint appearance in patinas of phosphates and oxalates, where the phosphates are abundant and exhibit certain microscopic characteristics, is indicative of an artificial origin. Consequently, the suggestion is that where patinas contain these two components, that fact should be explicitly mentioned.

In conservation, the word patina should therefore not be used in place of other widely accepted and more descriptive terms, such as black crust. Where its use may lead to confusion, its artificial or natural origin should be specified, along with an indication of its content: e.g., natural or artificial, “oxalate”, “phosphate” or “oxalate and phosphate” patinas. The term natural phosphate patina would therefore designate a coating deriving from pigeon excrements (for instance), while the phrase artificial phosphate patina would be used to mean a protective treatment applied in the past.

The term patina broadly interpreted would also be acceptable before the nature of the coating studied is determined and a more accurate denomination can be applied.

Lastly, when characterising a patina and determining its origin, the importance of studying its history, chromaticity, geochemistry, biology and petrography cannot be overstated.



## REFERENCIAS

**Abad Zapatero, J.G. y Arranz Arranz, J. (1989).** Las iglesias de Aranda. Caja de Ahorros Municipal de Burgos, Burgos, 134 pp.

**Alaimo, R., Deganello, S. y Montana, G. (1986-1987).** I marmi del Chiostro del Duomo di Monreale e della Cattedrale di Palermo. Aspetti genetici delle fasi presenti nelle superfici di alterazione. Nota I: Problematica geochimica e descrizione delle superfici di alterazione. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 30: 271-286.

**Alaimo, R. y Montana, G. (1993).** Study of calcium oxalates bearing patinas of altered calcareous artifacts by BSEI technique. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 165(2): 143-153.

**Alaimo, R., Di Franco, L., Giarrusso, R. y Montana, G. (1996).** Presence of magnesium oxalate dihydrate on marble capitals and columns of the cloister of the Monreale cathedral (Sicily, XII century). En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 129-146.

**Alarcão, C. y Macedo, M.C. (2004).** Characterisation of pink patina in white calcareo of Sao Joao de Almedina Church in Coimbra (Portugal). En: L. Aires-Barros, F. Zezza, A. Dionísio y M. Rodrigues (editores), Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Influence of the Environment and Defence of the Territory on Recovery of Cultural Heritage, Lisboa, Portugal, pp. 120-122.

**Alberti, S.A., Antonelli, F., Cancelliere, S., Lazzarini, L. y Santalucia, F. (2000).** Castelmaniace, Syracuse (Sicily): the deterioration of the marble of the monumental portal and window. En: V. Fassina (editor), 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Elsevier, Venice, pp. 649-660.

**Alessandri, A., Alessandri, M., Campisi, M., Colalucci, G., Conti, C. y Zanardi, B. (1986).** Osservazioni sugli strati monocromi presenti sui monumenti romani antichi e sulla lettura di alcune fonti. En: G. Biscontin (editor), Atti convegno di studi. Manutenzione e Conservazione del Costruito fra Tradizione e Innovazione. Libreria Progetto Editore Padova, Bressanone, pp. 733-748.

**Alessandrini, G., Bugini, R. y Peruzzi, R. (1988).** I Trattamenti superficiali effettuati nel passato. La Certosa di Pavia: passato e presente nella facciata della chiesa. CNR, Roma, pp. 291-319.

**Alessandrini, G., Broglia, E., Bugini, R., Realini, M. y Sala, G. (1989a).** Le pellicole ad ossalati della cattedrale di Cagliari. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 221-232.

**Alessandrini, G., Bonecchi, R., Peruzzi, R. y Toniolo, L. (1989b).** Caratteristiche composizionali e morfologiche di pellicole ad ossalato: studio comparato substrati lapidae di diversa natura. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 137-150.

**Alessandrini, G., Casadio, F., Colombo, C. y Toniolo, L. (2000).** Analytical investigation of films and patinas on the Istria stone. En: E. Galán, P. Aparicio y A. Miras (editores), Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. KRONOS sa, Sevilla, pp. 60-61.

**Alessandrini, G., Colombo, C. y Toniolo, L. (2002).** Analytical investigation of films and patinas on the Istria stone. En: E. Galán y F. Zezza (editores), Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. Swets & Zeitlinger, Lisse, Sevilla, pp. 79-83.

**Alessandrini, G. (2005).** Patine su materiali lapidei. En: P. Tiano y C. Pardini (editores), Le Patine. Genesi, significato, conservazione. Nardini Editore, Florence, Florence, pp. 15-28.

**Alunno Rossetti, V. y Laurenzi Tabasso, M. (1973).** Distribuzione degli ossalati di calcio  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  nelle alterazioni delle pietre di monumenti esposti all'aperto. En: G. Urbani (editor), Problemi di conservazione. Compositori, Bologna, pp. 375-386.

**Álvarez de Buergo Ballester, M. (1997).** Caracterización, alteración medioambiental y restauración en paramentos del patrimonio arquitectónico. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) Sección de Edición, Madrid. 303 p.

**Alvarez de Buergo, M., Fort, R., Lopez de Azcona, M.C. y Mingarro, F. (2000).** Analysis of the ochre patina on the limestone of Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, Spain. En: E. Galán, P. Aparicio y A. Miras (editores), Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the

Mediterranean Basin, Seville, 2000. KRONOS sa, Sevilla, pp. 212-214.

**Alvarez de Buergo, M. y Fort Gonzalez, R. (2002).** Characterizing the construction materials of a historic building and evaluating possible preservation treatments for restoration purposes. En: S. Siegesmund, T. Weiss y A. Vollbrecht (editores), Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies, and case studies. The Geological Society of London. Special Publications, Londres, nº 205, pp. 241-254.

**Alvarez de Buergo, M., Fort Gonzalez, R., López de Azcona, M.C. y Mingarro Martin, F. (2002).** Analysis of the ochre patina on the limestone of Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, Spain. En: E. Galán y F. Zezza (editores), Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. A.A. Balkema Publishers, Swets & Zeitlinger B.V., Lisse, pp. 391-395.

**Alvarez de Buergo, M. y Fort González, R. (2003).** Protective patinas applied on stony facades of historical buildings in the past. *Construction and Building Materials*, 17(2): 83-89.

**Álvarez de Buergo, M., Fort González, R. y Gómez-Heras, M. (2004).** El Monasterio de Uclés (Cuenca, España): caracterización y deterioro de los materiales de construcción. *Materiales de construcción*, 54(275): 5-22.

**Amadori, M.L., Burrigato, F. y Lazzarini, L. (1989).** Analisi delle patine presenti su elementi lapidei del Palazzo Ducale di Urbino. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 233-243.

**Amadori, M.L. y Amadori, M. (1996).** Le patine ad ossalato sulle superficie lapidee di monumenti pesaresi. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 1-14.

**American Society for Testing and Materials, ASTM. (1974).** Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Philadelphia, JCPDS International Centre for Diffraction Data.

**American Society for Testing and Materials, ASTM. (1980).** Mineral Powder Diffraction File. Search Manual. Swarthmore, JCPDS. Centre for Diffraction Data.

**American Society for Testing and Materials, ASTM. (2000).** E313-00 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally measure Color Coordinates.

West Conshohocken, Pennsylvania, ASTM.

**Amoroso, G.G. y Fassina, V. (1983).** Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation, and protection. Materials science monographs, 11. Amsterdam; New York: Elsevier, 453 pp.

**Anbalagan, G., Mukundakumari, S., Sakthi Murugesan y Gunasekaran, S. (2009).** Infrared, optical absorption and EPR spectroscopic studies on natural gypsum. *Vibrational Spectroscopy*, 50: 226–230.

**Anglos, D., Couris, S. y Fotakis, C. (1997).** Laser diagnostics of painted artworks: laser-induced breakdown spectroscopy in pigment identification. *Applied Spectroscopy*, 51: 1025–1030.

**Añorbe Urmeneta, M., Sainz de Cueto, F.J., Martín Pozas, J.M. y Juan Antonio, D.T. (1994).** Estudio de las pátinas de una roca monumental. *Ingeniería Civil*, 93: 7-13.

**Appolonia, L., Migliorini, S. y Vaudan, D. (1989).** Lo scialbo degli affreschi di epoca ottoniana della Cattedrale di Aosta. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 245-254.

**Appolonia, L., Grillini, G.C. y Pinna, D. (1996a).** Origin of oxalate films on stone monuments: I. nature of films on unworked stone. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 255-268.

**Appolonia, L., Giamello, M. y Sabatini, G. (1996b).** Caratterizzazione stratigrafica delle pellicole ad ossalati mediante osservazioni in sezione ultrasottile e microdiffrattometria. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 359-376.

**Argemí, M., Girbal, J., Prada, J.L. y Rocabayera, R. (2002).** Biodeposits of oxalates on the "Arc de Berá" (Tarragona): their morphology, composition and dating. En: E. Galán y F. Zezza (editores), Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. Seville, 2000. Swets & Zeitlinger, Lisse, pp. 113-119.

**Ascaso, C., Wierzechos, J., Souza-Egipsy, V., de los Ríos, A. y Delgado Rodrigues, J. (2002).** In situ evaluation of the biodeteriorating action of microorganisms and the effects of biocides on carbonate rock of the Jeronimos Monastery (Lisbon). *International Biodeterioration*

& *Biodegradation*, 49: 1-12.

**Ashurst, J. y Ashurst, N. (1989).** Mortars, Plasters & Renders. Practical Building Conservation, Volume 3. English Heritage Technical Handbook, Gower Technical Press, London, 114 pp.

**Azofra, E. (2006).** Criterios de intervención en las actuaciones arquitectónicas acometidas en la catedral de Ciudad Rodrigo en el siglo XVII. En: E. Azofra (editor). La Catedral de Ciudad Rodrigo a través de los siglos. Visiones y Revisiones. Diputación de Salamanca, Caja Duero Obra Social y Diócesis de Ciudad Rodrigo. Gráficas Varona, S.A., Salamanca, pp. 523-566.

**Baldinucci, F. (1681).** Vocabolario Toscano dell'Arte del Disegno, nel quale si explicano i propri termini e voci, non solo della Pittura, Scultura, & Architettura; ma ancora di altre Arti a quelle subordinate, e che abbiano per fondamento il Disegno. Dalla stamperia di Dionigi Ramanzini Verona (1806), 243 pp.

**Baldinucci, F. (1772).** Notizie dei professori del disegno da Cimabue in qua [...] distinta in secoli e decennali, edizioni accresciuta di Annotazioni del sig. D.M. Manni. Stecchi e Pagani, Firenze, Vol. 21, 1767-1773.

**Bannister, F.A. (1936).** Report on some crystalline components of the Weddell Sea deposits. En: Foraminifera. Part IV. Additional records from the Weddell Sea sector from material obtained by the S.Y. 'Scotia' by F.R.M.S. Arthur Earland. Discovery Reports, Vol. 13, Cambridge at the University Press, Cambridge, pp. 60-69.

**Barahona, C. (1992).** Revestimientos continuos en la arquitectura tradicional española. Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica, Ministerio de Obras Públicas y Transportes. OGGI Creaciones Gráficas y Publicitarias, S.A., Madrid, 190 pp.

**Barbieri, L. (1999).** San Pietro: Il restauro della Facciata. *ECOS*, 5: 3-35.

**Barone, G., Francesco La Russa, M., Lo Giudice, A., Mazzoleni, P. y Pezzino, A. (2008).** The Cathedral of S. Giorgio in Ragusa Ibla (Italy): characterization of construction materials and their chromatic alteration. *Environmental Geology*, 55: 499-504.

**Barros García, J.M. (2001).** La pátina: visión actual del concepto. Restauración & Rehabilitación. *Revista Internacional del Patrimonio Histórico*, 48: 70-75.

**Battisti, G. y Alessio, C. (1954).** Dizionario Etimologico Italiano, G. Barbera, Firenze, 784 pp.



**Beloyannis, N. y Mirtsou, E. (1996).** Oxalate films on the Arch of Galerious (Thessaloniki) - observations, analysis and possible origin. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 59-66.

**Benzzi, K., Tanouti, B., Bouabdelli, M., Alvarez, A., Brianso, J.L. y Cherradi, F. (2008).** Determination of the composition and the origin of the ochre brown patina on the monumental Bab Agnaou gate (Marrakech, Morocco). *Environmental Geology*, 53: 1283-1288.

**Berlucchi, N. y Ginanni Corradini, R. (1996).** Patine ad ossalati su alcuni monumenti di Roma. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 15-30.

**Biscontin, G., Bakolas, A., Zendri, E. y Longega, G. (1996).** Evaluation of the reactivity of calcium oxalate films on carbonatic stone. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 269-284.

**Bossi, L. (1821).** Introduzione allo studio delle arti del disegno e vocabolario compendioso della arti medesime. Nuovamente compilato per uso degli studiosi amatori delle opere di pittura, scultura, intaglio, ecc. Valardi, Milano, Vol. 2, 436 pp

**Blázquez, F., García-Vallès, M., Krumbein, W.E., Sterflinger, K. Y Vendrell-Saz, M. (1997).** Microstromatolitic deposits on granitic monuments: development and decay. *European Journal of Mineralogy*, 9: 889-901.

**Boletín Oficial de Castilla y León (1985).** Resolución de 10 de enero de 1985, por la que se hace pública la adjudicación definitiva de las obras de Consolidación del Convento de las MM. Dominicas en Lerma (Burgos). BOCyL nº16/1985, sección VI. Anuncios.

**Boletín Oficial de Castilla y León (1991).** DECRETO 150/1991 de 13 de junio, de la Junta de Castilla y León, por el que se declara Bien de Interés Cultural con categoría de Monumento a favor del «Monasterio de Santa María» en La Vid (Burgos). BOCyL nº107/1991, sección VI. Anuncios.

**Boletín Oficial de Castilla y León (1994).** Orden de 12 de enero de 1994, de la Consejería de Cultura y Turismo, por la que se hace publica la adjudicación de las obras de restauración del Convento de las MM. Dominicas, en Lerma (Burgos). BOCyL nº24/1994, sección VI. Anuncios.

**Boletín Oficial de Castilla y León (1997).** RESOLUCION de 9 de diciembre de 1997, de la Dirección General de Patrimonio y Promoción Cultural, de la Consejería de Educación y Cultura, por la que se anuncia la adjudicación del contrato que tiene por objeto las obras de restauración de la espadaña de la iglesia del Monasterio de la Vid (Burgos). BOCyL nº245/1997, sección VI. Anuncios.

**Boletín Oficial de Castilla y León (2000).** Resolución de 6 de septiembre de 2000, de la Secretaría General de la Consejería de Agricultura y Ganadería, por la que se anuncia la licitación, por procedimiento abierto y bajo la forma de Concurso, para la Consultoría y asistencia para el estudio de los procesos de gestión de la Consejería de Agricultura y Ganadería de la Junta de Castilla y León. Expte.: 21/2000. BOCyL nº 180, 11586.

**Boletín Oficial de Castilla y León (2002).** Ley 12/2002, de 11 de julio, de Patrimonio Cultural de Castilla y León. BOCyL Suplemento al nº 139/2002, 14-26.

**Boletín Oficial de Castilla y León (2003).** Resolución de 3 de febrero de 2003, de la Dirección General de Patrimonio y Promoción Cultural, por la que se acuerda incoar procedimiento para la declaración de la Iglesia Parroquial de San Pedro, en Castrillo de Solarana, municipio de Lerma (Burgos), como Bien de Interés Cultural con categoría de Monumento. BOCyL nº 73, 5938-5939.

**Boletín Oficial de Castilla y León (2009).** Resolución de 2 de enero de 2009, de la Dirección General de Patrimonio Cultural de la Consejería de Cultura y Turismo, por la que se anuncia licitación, por procedimiento abierto con pluralidad de criterios de adjudicación, para la contratación de las obras de restauración de fachadas y cubiertas de la Catedral, en Ciudad Rodrigo (Salamanca). Expte.: 01360/2009-18. BOCyL nº 5/2009.

**Boletín Oficial de Castilla y León (2008).** Resolución de 3 de septiembre de 2008, de la Dirección General de Patrimonio Cultural de la Consejería de Cultura y Turismo, por la que se hace pública la adjudicación recaída en el expediente de contratación de las obras de restauración de paramentos exteriores de la iglesia de Santa María, en Aranda de Duero (Burgos). Expte.: 85/08-02. BOCyL nº193, 19652.

**Boletín Oficial del Estado (1944).** DECRETO de 29 de Marzo de 1944 por el que se declara monumento histórico-artístico la población incluida en el recinto de murallas de Ciudad Rodrigo (Salamanca). BOE nº 100, 2828-2829.

**Boletín Oficial del Estado (1965).** Decreto 1642/1965, de 3 de junio, por el que se declara conjunto histórico-artístico a favor de la ciudad de Lerma (Burgos). BOE nº 147, 8799-8800.

**Boletín Oficial del Estado (1965).** Decreto 3261/1965, de 28 de octubre, por el que se declara conjunto histórico-artístico la villa de Covarrubias (Burgos). BOE nº 274, 20517, 15518-15519.

**Boletín Oficial del Estado (1974).** Decreto 1464/1974, de 25 de abril, por el que se declara conjunto histórico-artístico la villa de Peñaranda de Duero (Burgos). BOE nº 129, 10719, 11118-11118.

**Boletín Oficial del Estado (1980).** Resolución de la Dirección General del Patrimonio Artístico, Archivos y Museos por la que se ha acordado tener por incoado expediente de declaración de conjunto histórico-artístico a favor del Monasterio de San Pedro de Arlanza y su entorno, en Hortigüela (Burgos), según delimitación que figura en el plano unido al expediente que incluye ermita y cueva de San Pelayo, molino de agua y antiguo aljibe. BOE nº 48, 4338, 4374-4374.

**Boletín Oficial del Estado (1982).** Real Decreto 3238/1982, de 12 de noviembre, por el que se declara monumento histórico-artístico, de carácter nacional, a favor de la iglesia de San Juan en Aranda de Duero (Burgos). BOE nº 286, 31280, 32810-32810.

**Boletín Oficial del Estado (1984).** Real Decreto 3553/1983, de 7 de diciembre, por el que se declara conjunto histórico-artístico la villa de Santo Domingo de Silos (Burgos). BOE nº 58, 5976, 6575-6575.

**Boletín Oficial del Estado (1985).** Ley 13/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español. BOE nº 155, 12534, 20342-20352.

**Boletín Oficial del Estado (1990).** Ley 4/1990, de 30 de mayo, del Patrimonio Histórico de Castilla-La Mancha. BOE nº 221, 22805, 26947-26952.

**Boletín Oficial del Estado (1991).** Decreto 184/1991, de 8 de octubre, por el que se declara bien de interés cultural, con la categoría de monumento, a favor del inmueble correspondiente a la Iglesia Parroquial del Salvador en Cifuentes (Guadalajara). BOE nº 83, 3636-3639.

**Boletín Oficial del Estado (1999).** Resolución de 13 de octubre de 1999, de la Dirección General de Patrimonio y Promoción Cultural de la Consejería de Educación y Cultura, por la que se acuerda incoar procedimiento para la declaración de la iglesia parroquial de «Santiago», en Cigales (Valladolid), como bien de interés cultural con categoría de monumento. BOE nº 282, 22665, 40916-40916.

**Boletín Oficial del Estado (2001).** Decreto 189/2001, de 12 de julio, por el que se declara la Iglesia Parroquial de Santiago, en Cigales (Valladolid), bien de interés cultural con categoría de

monumento. BOE nº 242, 18793, 37172-37172.

**Boletín Oficial del Estado (2002).** Resolución de 22 de Julio de 2002, de la Dirección General de patrimonio y Promoción Cultural de la Consejería de Educación y Cultura, por la que se da publicidad al Acuerdo de la Junta de Castilla y León, por el que se modifica la zona afectada por la declaración de la villa de Lerma (Burgos) como bien de interés cultural con categoría de conjunto histórico. BOE nº 208, 17315, 31935-31936.

**Boletín Oficial del Estado (2007).** Resolución de la Dirección General de Bellas Artes y Bienes Culturales por la que se hace pública la adjudicación referente al concurso: «Servicio de restauración de los relieves de piedra del Patio de los Leones del Palacio del Infantado (Guadalajara)» (060124). BOE nº 6, 74.289/06, 198-198.

**Bonazzi, A., Casoli, A. y Mangia, A. (1989).** Indagini sulle patine delle esterne del Battisterio di Parma. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 255-259.

**Bonsanti, G. (2004).** Il punto di vista dello storico dell'arte. En: P. Tiano y C. Pardini (editores), Le Patine. Genesi, significato, conservazione. Nardini Editore, Firenze, pp. 55-65.

**Borrelli, L.V. (2004).** Il punto di vista dell'archeologo. En: P. Tiano y C. Pardini (editores), Le Patine. Genesi, significato, conservazione. Nardini Editore, Firenze, pp. 67-74.

**Borghini, R. (1584, 1967).** Il Riposo, in cui Della Pintura e della Scultura si favella de' più illustri Pittori, e Scultori, e dell' più famose opere loro si fa menzione; e le cose principali appartenenti a dette arti s'insegnano. En: M. Rosci (editor), Analytical index and Bibliographic essay. Labor Riproduzionie Documentazioni, Milano, 154 pp.

**Boschini, M. (1660).** La carta del Navigar pittoresco. Venezia. Edizione commentata a cura di Pallucchini A., Venezia - Roma, 1966.

**Boselli, O. (c.1657, 1978).** Osservazioni sulla scultura antica. En: P. Dent Weil (editor), Studio per Edizioni Scelte (S.P.E.S.), Firenze, 400 pp.

**Bouzas Abad, A., Laborde Marqueze, A. y Pérez-Guerra Salgado, J.J., (1996).** Estudio previo para la restauración del claustro románico del Monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos). En: Diputación Provincial de Castellón (editor). XI Congreso de Conservación de Bienes Culturales: Castellón 3-6 Octubre 1996. Diputación Provincial de Castellón, Castellón de la Plana, pp. 857-864.

**Bouzas Abad, A. y Cirujano Gutiérrez, C. (2011).** Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. "Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina". / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. "Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina." En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (Editor), Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina. Planobal, Palma, pp. 107-109.

**Brachert (1985).** Von Nutzen und Nachteil der Restaurierung, Callwey, München.

**Braissant, O., Verrechia, E.P. y Aragno, M. (2002).** Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly underestimated? *Naturwissenschaften*, 89: 366-370.

**Bralia, A., Matteini, M., Moles, A. y Sabatini, G. (1989a).** Ossalati di Calcio sulla Fonte Gaia di Siena. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle oper d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 289-297.

**Bralia, A., Matteini, M., Moles, A. y Sabatini, G. (1989b).** La sintesi degli ossalati di calcio nella interpretazione delle patine presenti sui marmi esposti all'aperto. Risultati preliminari. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle oper d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 75-84.

**Brandi, C. (1953).** Il restauro dell'opera d'Art secondo l'istanza della historicità. *Bollettino dell'Istituto Centrale per il Restauro*, 11-12: 115-119.

**Bruni, S., Cariati, F., Pozzi, A. y Toniolo, L. (1996).** Calcium oxalate films on the façade stones of S. Paolo Converso church in Milan. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 147-164.

**Burrigato, F., Conti, L., Filetici, M.G., Santarelli, M.L. y Torraca, G. (1996).** Study of calcium oxalates on the surface of the columns of the "Tempio Rotondo" in Rome. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 165-177.

**Bustamante García, A. (1983).** La arquitectura clasicista del foco vallisoletano (1561-1640). Gráficas Andrés Martín, S.A., Valladolid, 567 pp.

**Bustillo, A. (1980).** Petrografía y medios sedimentarios de la caliza del páramo (prov. de

Madrid). *Boletín Geológico y Minero*. T XCI-III: 503-514.

**Cabrera, J.M. (2006).** José María Cabrera. Obra Completa. Colección de Números Monográficos de ARS SACRA Conservación y Restauración. Gráficas Minaya, S.A., Guadalajara, 497 pp.

**Calia, A., Quarta, G., De Benedetto, G.E., Rizzo, D., Lettieri, M. y Masieri, M., (2008).** Surface Finishes on Historic Buildings in the Salento Peninsular (Apulia, South Italy): Early Data. En: J.W. Lukaszewicz y P. Niemcewicz (editores), 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Zakład Usług Poligraficznych DRUK-TOR, Torun, Poland, pp. 1171-1178.

**Calia, A., Lettieri, M. y Quarta, G. (2011).** Cultural heritage study: Microdestructive techniques for detection of clay minerals on the surface of historic buildings. *Applied Clay Science*, 53: 525-531.

**Calvo, A. (2003).** Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos. De la A a la Z. En: Cultura artística, colección dirigida por Joan Sureda i Pons Ediciones del Serbal. Grafos S.A.-Arte sobre papel, Barcelona, 3º edición (1ª ed. 1997), 256 pp.

**Camaiti, M., Fommei, M., Giamello, M., Sabatini, G. y Scala, A. (1996).** Trattamenti di superfici lapidee secondo antiche ricette: primi risultati sulla formazione di ossalati di calcio. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 285-298.

**Campos-Suñol, M.J., Domínguez-Vidal, A., Ayora-Cañada, M.J. y de la Torre López, M.J. (2008).** Renaissance patinas in Úbeda (Spain): mineralogic, petrographic and spectroscopy study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391: 1039-1048.

**Caner, L.N. y Boke, H. (1989).** Occurrence of calcium oxalates on marble monuments in Anatolia. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 299-309.

**Cappitelli, F., Toniolo, L., Sansonetti, A., Gulotta, D., Ranalli, G., Zanardini, E. y Sorlini, C. (2007).** Advantages of Using Microbial Technology over Traditional Chemical Technology in Removal of Black Crusts from Stone Surfaces of Historical Monuments. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(17): 5671-5675.

**Caponi, G. y Codacci-Pisanelli, B. (1989).** Il problema delle pellicole ad ossalati nel duomo di Lucca. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 309-315.

**Cardell, C., Guerra, I., Romero-Pastor, J., Cultrone, G. y Rodriguez-Navarro, C. (2009).** Innovative Analytical Methodology Combining Micro-X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy-Based Mineral Maps, and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy to Characterize Archeological Artifacts. *Analytical Chemistry*, 81(2): 604-611.

**Cariati, F., Rampazzi, L., Toniolo, L. y Pozzi, A., (2000).** Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation. *Studies in Conservation*, 45: 180-188.

**Cardão Mourão, S.M. (2001).** Estudo do comportamento sísmico do Conjunto Monumental do Mosteiro dos Jerónimos. Dissertação apresentada à universidade do minho para obtenção do grau de mestre em estruturas de engenharia civil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho. 151 pp.

**Casarino, A., Negretti, L. y Pittaluga, D. (1996).** Le pellicole ad ossalati su alcuni monumenti di Roma. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 31-46.

**Casoli, A. y Mangia, A. (1991).** Presence of oxalate patinas on artifacts of historic and artistic interest- A study carried out on a XIII century historical building. *Annali di Chimica*, 81(3-4): 107-117.

**Casoli, A. y Palla, G., (2002).** Presence and racemisation of amino acids in calcium oxalate patinas. A case study from the Baptistry in Parma, Italy. *Annali di Chimica*, 92(11-12): 1057-1065.

**Cennini, C. (1437), (1933).** Il Libro dell' Arte. Dover Publications, Inc. Yale University Press, New York. WWW Address: <http://www.noteaccess.com/Texts/Cennini/> Último acceso: 14-06-2013

**Cervera Vera, L. (1969).** El monasterio de San Blas en la Villa de Lerma. Estudios de Urbanismo, Arquitectura y otras artes; 4. Castalia, 160 pp.

**Cervera Vera, L. (1980).** Puerta de la Muralla Medieval de Lerma. Boletín corporativo de la

Academia Burgense. Publicaciones de la Institución Fernán González., 149: 33-60.

**Cervera Vera, L. (1982).** LERMA Síntesis histórico-monumental. Consejo General de Castilla y León: Ayuntamiento de Lerma, 125 pp.

**Cezar, T.M. 1998.** Calcium Oxalate: A Surface Treatment for Limestone. *Journal of Conservation & Museum Studies*, 4. Institute of Archaeology, University College of London.

WWW Address: <http://www.ucl.ac.uk/archaeology/conservation/jcms/issue4/cezar.html> Último acceso: 6-02-2013.

**Chateaubriant, F. R. (1859).** Itinéraire de Paris à Jérusalem. Garnier, Paris, 560 pp.

**Chiari, G., Sampo', S. y Torracca, G. (1989).** Formazione di ossalati di calcio su superfici marmoree da parte di funghi. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 85-90.

**Chiari, G. (1996).** Calcium oxalate: sporadic findings of some interest. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 47-58.

**Chiari, G., Gabrielli, N. Y Torracca, G. (1996a).** Calcium oxalates on mural paintings in internal exposure. Sistine Chapel and others. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 177-188.

**Chiari, G., Picollo, M., Porciani, S., Radicati, B. y Orlando, A. (1996b).** Non-destructive reflectance spectroscopy in the discrimination of two authigenic minerals: gypsum and weddellite. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 377-390.

**Ciccarone, C. y Pinna, D. (1992).** Calcium oxalate films on stone monuments - Microbiological investigations. *Aerobiologia*, 8: 33-37.

**Cipriani, C. y Franchi, L. (1958).** Sulla presenza di whewellite fra le croste di alterazioni dei monumenti romani. *Bollettino del Servizio Geologico*, 79: 555-564.

**CNR-ICR. (1988).** Raccomandazioni NORMAL 1/88. Alterazioni macroscopiche dei materiali



lapidei: lessico. Roma.

**CIE (1932).** Commission internationale de l'Eclairage proceedings, 1931. Cambridge University Press, Cambridge.

**Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). (1986).** Colorimetry, 2nd edition. Paris, France, Bureau central de la CIE.

**Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor). (2011).** Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina./ Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina, Planobal, Palma de Mallorca.169 p.

**Coleman, C.J. (2002).** Method to Determine Oxalate in High-Level Sludge by Ion Chromatography. WSRC-TR-2002-00497, Westinghouse River Company, Aiken.

**Colombini, M.P., Toniolo, L., Colombo, C., Rampazzi, L. y Bonaduce, I. (2002).** Urban pollution and oxalate film formation on white marble of Pisa (Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 3: 277-278.

**Colombo, C., Fabbri, B., Negrotti, R. y Toniolo, L. (1996).** The Ca' Granda in Milan: the ceramic material and the oxalate films. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 189-206.

**Colombo, C., Realini, M. y Sansonetti, A. (2002).** Patinas on the stone surface of Nettuno fountain in Trento (Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 3: 279-280.

**Comba Sigüenza A., Ríos García, J.M., Barrón del Real, L., Comba y Ezquerro, J.A., Muñoz Cabezon, C., Porras Revilla, E. y Celestino Mora, C. (1954).** Hoja geológica N° 347, Peñaranda de Duero (Burgos y Soria). Mapa Geológico de España (MAGNA). Escala 1:50000. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

**Conti, A (1973).** Storia del restauro della conservazione delle opere d'arte. 1ª ed. Electa, Milano s.d. (ma 1973); 3ª ed. Electa, Milano 2002, 391 pp.

**Cortázar García de Salazar, M. y Pardo San Gil, D. (2005).** Estudios para la restauración del pórtico de Santa María en Vitoria-Gasteiz. En: Museu Nacional d'Art de Catalunya Palau Nacional (editor), Investigación en conservación y restauración. II Congreso del Grupo Español del IIC. Museu Nacional d'Art de Catalunya Palau Nacional, Barcelona, pp. 373-383.

**Cremers, D.A. y Radziemski, L.J. (1983).** Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55: 1252–1256.

**Croce, C. (1989).** San Girolamo dei Croati: criteri organizzativi ed operativi di un cantieri di restauro. En: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 23-27.

**De Gruyter, W. (1994).** Concise Encyclopedia Chemistry. Buch- und Offsetdruckerei Wagner GmbH, Nördlingen 1201 pp.

**De la Torre López, M.J., Sebastián Pardo, E. y Rodríguez Gordillo, J., (1995).** Pátinas en la Alhambra: estudio mediante SEM y BSEI. En: Universidad de Oviedo (editor). XVII Reunión Bienal de la Sociedad Española de Microscopía Electrónica, pp. 306-308.

**De la Torre López, M.J. y Sebastián Pardo, E. (1996).** A study of oxalate patinas inside historic buildings (The Alhambra, Granada). En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 207-219.

**De los Ríos, A. y Fernández de Villalta, R. (1896).** Las Ruinas del Monasterio de San Pedro de Arlanza en la provincia de Burgos: estudio histórico arqueológico. Imprenta de los hijos de M.G. Hernández, Madrid, 25 pp.

**De Rojas Cincunegui, I. (2011).** Valor documental de la pàtina en conservació i restauració. /Valor documental de la pátina en conservación y restauración. En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor), *Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina*. Planobal, Palma, pp. 119-123.

**De Santiago Fernández, J. y de Francisco Olmos, J. M. (2006).** La inscripción de la fachada del palacio del Infantado en Guadalajara. *Documenta & Instrumenta*, 4: 131-150.

**Del Monte, M. y Sabbioni, C. (1983).** Weddellite on limestone in the Venice environment. *Environmental Science and Technology*, 17(9): 518-522.

**Del Monte, M. y Sabbioni, C. (1986).** Chemical and Biological weathering of an historical building: Reggio Emilia Cathedral. *The Science of the Total Environment*, 50: 165-182.

**Del Monte, M. y Sabbioni, C. (1987).** A study of the patina called scialbatura on imperial Roman marbles. *Studies in Conservation*, 32: 114-121.

**Del Monte, M., Sabbioni, C. y Zappia, G. (1987).** The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *The Science of the Total Environment*, 67(1): 17-39.

**Del Monte, M. y Ferrari, A. (1989).** Patine da biointerazione alla luce delle superfici marmoree. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 171-182.

**Del Monte, M. (1990).** Microbioerosions and biodeposits on stone monuments: pitting and calcium oxalate patinas. En: F. Veniale (editor), Advanced Workshop "Analytical Methodologies for Investigation of Damaged Stones". Universidad de Pavia, Pavia, pp. 3-19.

**Del Monte, M. (1991).** Trajan's Column: Lichens don't live here anymore. *Endeavour*, 15(2): 86-93.

**Del Olmo, P., Gutiérrez Elorza, M., Molina, E., Portero, J.M., Aragonés, E., López Martínez, N., Alberdi, M., Solé, N. Ramírez del Pozo, J., Leal, M.C., Aguilar, M.J., Pérez González, A. y Elizaga, E. (1982).** Hoja geológica N° 343 (Cigales). Mapa Geológico de España (MAGNA). Escala 1:50000. 2ª Serie-1ª edición, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

**Della Volpe, C., Penati, A., Peruzzi, R., Siboni, S., Toniolo, L., y Colombo, C. (2000).** The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: the case of polymer coating for stone protection. *Journal of Adhesion Science Technology*, 14(2): 273-299.

**Diário da República (1985).** Lei nº 13/1985, Série I, nº 153/III/2, 6 de Julho 1985, 1866–1874.

**Diário da República (2001).** Lei nº 107/2001, Série I-A, nº 209, 8 de Setembro 2001, 5808–5829.

**Díez Sánchez, J. E. (2006).** El plan director de la catedral de Ciudad Rodrigo. En: E. Azofra (editor). La Catedral de Ciudad Rodrigo a través de los siglos. Visiones y Revisiones. Diputación de Salamanca, Caja Duero Obra Social y Diócesis de Ciudad Rodrigo. Gráficas Varona, S.A., Salamanca, pp. 581-605.

**Doherty B., Pamplona, M., Selvaggi, R., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A. y Brunetti,**

**B. (2007a).** Efficiency and resistance of the artificial oxalate protection treatment on marble against chemical weathering. *Applied Surface Science*, 253: 4477-4484.

**Doherty, B., Pamplona, M., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A. y Brunetti, B. (2007b).** Durability of the artificial calcium oxalate protective on two Florentine monuments. *Journal of Cultural Heritage*, 8: 186-192.

**Dong, M. W. (2006).** Modern HPLC for practicing scientists. Wiley, 412 pp.

**Dontas, J. (1994).** La Acrópolis y su museo. Edición española. Edizioni Clio, 135 pp.

**Dorn, R.I (1998).** Rock Coatings. Developments in Earth Surface Processes 6. Elsevier, Amsterdam, 429 p.

**Dornieden, T., Gorbushina, A.A. y Krumbein, W.E. (2000).** Patina. Physical and Chemical Interactions of Sub-aerial Biofilms with Objects of Art. En: O. Ciferri, P. Tiano y G. Mastromei (editores), *Of Microbes and Art: The role of microbial community*. Kluwer, New York, pp. 105-119.

**Droghini, F., Giamello, M., Guasparri, G., Sabatini, G. y Scala, A. (2009).** The colour of the facades in Siena's historical centre: I. Glazings (calcium oxalate films s.s.) and other finishes on the stone materials of the Cathedral's main facade. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 1: 123-136.

**Evamy, B. D. (1963).** The application of a chemical staining technique to the study of dedolomitisation. *Sedimentology*, 2: 164-170.

**Fassina, V. (1989).** Le pellicole ad ossalato - Lo stato delle conoscenze attuali. En: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 5-22.

**Fassina, V. (1994).** The influence of atmospheric pollution and past treatments on stone weathering mechanisms of Venetian monuments. *Europe Cultural Heritage Newsletter*, 8: 23-25.

**Fassina, V., Basso, A. y Rossetti, M. (1994).** Study of the superficial patinas of the Istrian Stone on the Madonna dell'Orto façade. En: V. Fassina, H. Ott y F. Zezza (editores), *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium: The Conservation Monuments in the Mediterranean Basin*. Soprintendenza ai Beni artistici e Storici di Venezia, Venice, pp. 835-842.

**Fassina, V. (1995).** New findings on past treatments carried out on stone and marble monuments' surfaces. *The Science of the Total Environment*, 167(1-3): 185-203.

**Fassina, V., Rattazzi, A. y Rossetti, M. (1996).** Oxalate films on Venetian monuments using different analytical techniques to investigate the mechanism of formation. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 299-316.

**Fassina, V. (2000).** Different forms of Decay in Relation to Natural Weathering and Past Man-Made intervention of the S. Maria del Giglio Facade (Venice). En: E. Galán, P. Aparicio y A. Miras (editores), *Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*. KRONOS sa, Seville, pp. 91-93.

**Favali, M.A., Fossati, F. y Realini, M. (1989).** Studio sulla natura delle pellicole osservate sul duomo e sul battistero di Parma. En: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 261-279.

**Fernández Gianotti, J., Fernández Giménez, E., García Cortés, A., Mansilla Izquierdo, H. y Quintero Amador I. (2002).** Hoja geológica N° 512 (Cifuentes) Mapa Geológico de España (MAGNA). Escala 1:50000. 2ª Serie-1ª edición, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.

**Ferrero, J.L., Roldán, C., Juanes, D., Álvarez, M., Llorens, T. y Sedano, U. (2001a).** Análisis de pigmentos de la obra de Joaquín Sorolla mediante EDXRF. En: B. Gómez Tubio, M.A. Respaldiza y M.L. Pardo Rodríguez (editores), *III Congreso Nacional de Arqueometría*. Secretariado de publicaciones. Universidad de Sevilla, Sevilla, pp. 127-133.

**Ferrero, J.L., Roldán, C., Juanes, D. y Rovira, S. (2001b).** Análisis EDXRF de pigmentos de la Dama de Baza (S. IV A.C.). En: B. Gómez Tubio, M.A. Respaldiza y M.L. Pardo Rodríguez (editores), *III Congreso Nacional de Arqueometría*. Secretariado de publicaciones. Universidad de Sevilla, Sevilla, pp. 109-116.

**Ferroni, E. y Dini, D. (1977).** Prospettive per la Conservazione degli Affreschi. En: M. G. Ciardi Dupré Dal Poggetto y P. Dal Poggetto (editores). *Scritti di Storia dell'arte in onore di Ugo Procacci*. Electa, Milano, 17-22 pp.

**Figueiredo, C.A.M., Aires-Barros, L., Basto, M.J., Graça, R.C. y Mauício, A. (2007).** The

weathering and weatherability of Basílica da Estrela stones, Lisbon, Portugal. En: R. Prikryl, y B.J. Smith (editores). *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London, Special publications, 271, pp. 99-107.

**Fleming, I. y Willians, D.H. (1974).** Métodos espectroscópicos en química orgánica. Urmo, S.A. de Ediciones, Bilbao, 223 p.

**Folk, R. L. (1959).** Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43: 1-38.

**Fort Gonzalez, R. (1996).** Caracterización cromática de los materiales de construcción. En: F. Mingarro Martín (editor), *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico*. Editorial Complutense, Madrid, pp. 213-226.

**Franzini, M. y Gratzu, C. (1984).** Patine sulle superfici marmoree dall'antichità al XIX secolo: proprietà e caratteristiche delle patine ad ossalato di calcio. *Bollettino d'Arte*, Supplemanti Atti del Convegno Ottobre 1984 (2 vol): 17-20.

**Franzini, M., Gratzu, C. y Wicks, E. (1984).** Patine ad ossalato di calcio su monumenti marmorei. *Rendiconti della società italiana di mineralogia e petrologia*, 39(1): 59-70.

**Franzini, M. y Gratzu, C. (1986).** Patine sulle superficie marmoree dell'antichità al sec. XIX: proprietà e caratteristiche delle patine ad ossalato di calcio. *Bollettino d'Arte*, suplemento al n. 35-36: 17-20.

**Franzini, M. (1995).** Stones in monuments-Natural and anthropogenic deterioration of marble artifacts. *European Journal of Mineralogy*, 7(4): 735-743.

**Friedman G. M. (1965).** Terminology of Recrystallization Textures and Fabrics in Sedimentary Rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, 35: 643-655.

**Fronde, C. (1962).** Thierschit (= Whewellite). *American Mineralogist*, 47, 786.

**Frost, R.L. y Weier, M.L. (2003).** Thermal treatment of weddellite –a Raman and infrared emission spectroscopy study, *Thermochimica Acta*, 406, 221-232.

**Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León (2006).** Nuestro Patrimonio. La portada del Convento de Santa Cruz la Real de Segovia, estética isabelina. En: Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León (editor). *Patrimonio histórico de Castilla y León*. Año

VII, 26, 5-8.

**Gaceta de Madrid (1889).** Real orden declarando Monumento nacional la iglesia Catedral de Ciudad Rodrigo. Gaceta de Madrid, nº 259, 877-877.

**Gaceta de Madrid (1931).** Decreto del ministerio de Instrucción pública y Bellas Artes de 4 de Junio de 1931. Gaceta de Madrid, nº 155, 1181-1185.

**Galanos, A. y Doganis, Y. (2003).** The remnants of the epidermis on the Parthenon: a valuable analytical tool for assessing condition, *Studies in Conservation*, 48 (1): 3-16.

**Gárate Rojas, I. (1994).** Las artes de la cal. En: Ministerio de Cultura e Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (editores), Universidad de Alcalá de Henares Ediciones, Alcalá de Henares. 382 pp.

**Gárate Rojas, I. (1999).** Las artes de los yesos. Yaserías y estucos. En: Instituto Español de Arquitectura, MRRP, Univerisdad de Alcalá (editores), Editorial Munilla-Leíra, Madrid. 384 pp.

**García de Miguel, J.M. (2002).** Conservación de los revestimientos: un registro historico de las intervenciones en fachadas. En: Proceedings of the ICOMOS 13th General Assembly and International Symposium "Strategies for the World's Cultural Heritage. Preservation in a Globalised World: Principles, Practices, Perspectives", Madrid, 2002, Section 3. Conservation 153-157. WWW: <http://www.international.icomos.org/madrid2002/actas/152.pdf>. Último acceso: 26-02-2013.

**García de Miguel, J.M. (2011).** Revestiments històrics sobre el patrimoni construït. / Revestimientos históricos sobre el patrimonio construido. En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor), Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina. Planobal, Palma, pp. 43-54.

**Garcia-Valles, M., Krumbein, W.E., Urzi, C. y Vendrell-Saz, M. (1996a).** Biological pathways leading to the formation and transformation of oxalate-rich layers on monument surfaces exposed to Mediterranean climate. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 317-334.

**Garcia-Vallés, M., Blázquez, F., Molera, J. y Vendrell-Saz, M. (1996b).** Studies of patinas and decay mechanisms leading to the restoration of Santa María de Montblanc (Catalonia, Spain).

*Studies in Conservation*, 41: 1-8.

**Garcia-Vallès, M., Vendrell-Saz, M., Krumbein, W.E. y Urzì, C. (1997).** Coloured mineral coatings on monument surfaces as a result of biomineralization: the case of the Tarragona cathedral (Catalonia). *Applied Geochemistry*, 12(3): 255-266.

**Garcia-Valles, M., Vendrell-Saz, M., Molera, J. y Blázquez, F. (1998).** Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments. *Environmental Geology*, 36(1-2): 137-149.

**Garcia-Vallès, M., Urzì, C., Leo, F.D., Salamone, P. y Vendrell-Saz, M. (2000).** Biological weathering and mineral deposits of the Belevi marble quarry (Ephesus, Turkey). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46(3): 221-227.

**Garcia-Valles, M., Urzì, C. y Vendrell-Saz, M. (2002).** Weathering processes on the rock surface in natural outcrops: the case of an ancient marble quarry (Belevi, Turkey). *Environmental Geology*, 41: 889-897.

**Gaß, K.E. (1961) (1938).** Pisaner Tagebuch. Aufzeichnungen/Briefe. Deutsche Akademie für Sprache und Dichtung. Verlag Lambert Schneider. Heidelberg, 428 pp.

**Gea Jódar, P.M. (2006).** Mojado en condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, 118 pp.

**Giamello, M., Guasparri, G.G., Sabatini, G. y Scala, A. (2004).** La competenza dell'esperto scientifico. Lo studio delle "patine" in sezione ultrasottile. En: P. Tiano y C. Pardini (editores), *Le Patine. Genesi, significato, conservazione*. Nardini Editore, Florence, pp. 89-96.

**Giamello, M., Droghini, F., Gabrielli, N., Guasparri, G., Mugnaini, S., Sabatini, G. y Scala, A. (2011).** The Colour of the Façades in Siena's Historical Centre: Calcium Oxalate Films on Brickwork of the Fifteenth to Sixteenth Century Palaces. En: I. Turbanti-Memmi (editor). *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*. Springer, Siena, pp. 221-226.

**Giannini, C. y Roani, R. (2008).** Diccionario de Restauración y diagnóstico. Nerea, San Sebastián, 224 pp.

**Golodets, G.I. (1983).** Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen (translation and editing by Ross J.H.R.). *Studies in Surface Catalysis*, 15. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 297 pp.



**Gómez Oña, F.J. (1989).** Covarrubias. Cuna de Castilla. Gómez Oña, F.J. (editor), Heraclio Fournier, S.A., Vitoria, 64 pp.

**Gratziu, C. (1986).** Primi dati sulle caratteristiche petrografiche e stratigrafiche delle patine ad ossalato di calcio sui monumenti marmorei romani. En: G. Biscontin (editor). Atti convegno di studi. Scienza e Beni Culturali: Manutenzione e Conservazione del Costruito fra Tradizione e Innovazione. Libreria Progetto Editore Padova, Bressanone, pp. 751-763.

**Gratziu, C. y Melucco Vaccaro, A. (1989).** Patine ad ossalato di calcio: un problema di metodologia scientifica. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 183-193.

**Gratziu, C., Jenkins, I.D. y Middleton, A.P. (1989).** Dati preliminari sulle relazioni fra patine e policromia nelfregi del mausoleo di Alicarnasso. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 317-326.

**Guidobaldi, F., Meucci, C. y Tabasso Laurenzi, M. (1982).** Marble monuments of the Roman Imperial Age: Past surface Treatments. En: G. Urbani (editor), Proceedings of the Fourth International Congress on Deterioration and Preservation of Stone objects., Louisville (Ky.), USA, pp. 175-196.

**Guidobaldi, F., Laurenzi Tabasso, M. y Matteucci, C. (1984).** Monumenti in marmo di epoca imperiale a Roma: indagine sui residui di trattamenti superficiali. *Bollettino d'Arte*, 24: 121-134.

**Hammarsten, H. (1929).** On calcium oxalate and its solubility in the presence of inorganic salts with special reference to the occurrence of oxaluria. H. Hagerup, Copenhagen, 85 pp.

**Harmon, R.C., DeLucia, F.C., McManus, C.E., McMillan, N.J., Jenkins, T.F., Walsh, M.E. y Miziolek, A. (2006).** Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - An Emerging Chemical Sensor Technology for Real-Time Field-Portable, Geochemical, Mineralogical, and Environmental Applications. *Applied Geochemistry*, 21:730-747.

**Herrera Casado, A. (1975).** El Palacio del Infantado. Institución Provincial de Cultura "Marqués de Santillana". ATRIUM arte y artistas de Guadalajara. Gráficas Nueva Alcarria, Guadalajara. 108 pp.

**Herrera Casado, A. (1992).** Historia de Guadalajara. AACHE ediciones. Guadalajara. 174 pp.

**Herrera Casado, A. (2006).** Memoria de la Alcarria en Lerma. Los escritos de Herrera Casado. www: <http://www.herreracasado.com/2006/08/11/memoria-de-la-alcarria-en-lerma/>

Último acceso: 11-03-2013.

**Herráez Ortega, V. y Teijeira Pablos, M. D. (2003).** El cuerpo occidental de la iglesia de San Pedro de Arlanza. Propuesta de Reconstrucción Histórica. *De Arte*, 2: 7-27.

**Hutton, C.O. y Taft, W.H. (1965).** Weddellite in modern sediments. *Mineralogical Magazine*, 34: 256-265.

**Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE) (2003).** Criterios de intervención en materiales pétreos. *Bienes Culturales. Revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español*, 2, 34 pp.

**Jarosewich, E.J., Nelen, J.A. y Norberg, J.A. (1980).** References samples for electron microprobe analysis. *Geostandards Newsletter*, 4(43-7).

**Josèphe, F. (1465).** Antiquités judaïques, enluminées par Jean Fouquet, Paris, BnF, département des Manuscrits, 247 fol. 163 (Antiquités Livre VIII).

**Kirk-Othmer, (1967).** Encyclopedia of Chemical Technology, 14. Wiley, J, New York.

**Knoll, H. (1968).** Die Trajanssäule. Rep. Instituten für Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin.

**Kouzeli, K., Beloyannis, N., Tolia, C. y Dogani, Y. (1989).** Monochromatic layers with and without oxalates on the Parthenon. Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 327-335.

**Kouzeli, K. y Tolia, C. (1996).** Structure and composition of superficial orange-brown layers from different classical, hellenistic, roman and byzantine monuments of Greece. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 67-81.

**Kouzeli, K., Lazari, C., Economopoulos, A. y Pavelis, C. (1996).** Phosphatic patinas on Greek monuments (Acropolis of Athens and other ancient and byzantine monuments): general discussion and further documentation on the presence of oxalates. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art,

Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 81-93.

**Krumbein, W.E. (1966).** Zur Frage der Gesteinsverwitterung (Über Geochemische und Mikrobiologische Bereiche der exogenen Dynamik). Inauguraldissertation, Universität Wuerzburg.

**Krumbein, W.E. (1969).** Über den Einfluß der Mikroflora auf die Dynamik (Verwitterung und Krustenbildung). *Geol. Rdsch.* 58, 333-363.

**Krumbein, W.E., Petersen, K. y Schellnhuber, H.-J. (1989).** On the geomicrobiology of yellow, orange, red, brown and black films and crusts developing on several different types of stone and objects of art., Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 337-347.

**Krumbein, W.E. (1992).** Colour changes of building stones and their direct and indirect biological causes. En: J. Delgado-Rodrigues, F. Henriques y F. Telmo Jeremios (editores), Seventh International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. LNEC, Lisboa, pp. 443-452.

**Krumbein, W.E. (1993).** Zum Begriff Patina, seiner Beziehung zu Krusten und Verfärbungen und deren Auswirkungen auf den Zustand von Monumenten. En: Steinzerfall-Steinkonservierung, Snethlage, R. (ed.), Ernst und Sohn, Berlin, 215-229.

**Krumbein, W.E. (2003).** Patina and cultural heritage- a geomicrobiologist's perspective. En: R. Kozlowski (editor), 5<sup>th</sup> EC Conference Cultural Heritage Research: A Pan-European Challenge. EC and ISC, Krakow, pp. 39-47.

**Sharma, R. K., Gupta, H. O. y Tiwari, S. K. (1996).** The use of oxalic acid for patination in improving the marble lustre. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 473-486.

**Lachance, G.R. y Claisse, F. (1995).** Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Application. John Wiley & Sons, Chichester. 402 pp.

**Layna Serrano. (1941).** El Palacio del Infantado en Guadalajara: obras hechas a fines del siglo XV y artistas a quienes se deben. Hauser y Menet: Servicio de Defensa del Tesoro Artístico Nacional, Madrid. 108 pp.

**Layna Serrano, F. (1955).** Historia de la villa condal de Cifuentes (Guadalajara). Compañía Bibliográfica Española, Madrid. 341 pp.

**Layna Serrano, F. (1971).** (1ª edición: 1934). La arquitectura románica en Guadalajara. S.A. Editorial Gráficas Espejo, Madrid. 284 pp.

**Lazzarini, L. y Salvadori, O. (1989).** A reassessment of the formation of the patina called scialbatura. *Studies in Conservation*, 34: 20-26.

**Lemon N.M. y Cubitt C.J. (2003).** Illite fluorescence microscopy: a new technique in the study of illite in the Merrimelia Formation, Cooper Basin, Australia. En: R.H Worden y S. Morad (editores). *Clay Mineral Cements in Sandstones*. Special Publication of the International Association of Sedimentologists, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, pp. 411-424.

**Lessona, M. y Valle, C.A. (1875-1883).** Dizionario universale di scienze, lettere ed arti compilato da una società di scienziati italiani, Treves, Milano, 1582 pp.

**Lewin, S.Z. (1966).** The preservation of natural stone, 1839-1965, an annotated bibliography. *Art and Archaeology Technical Abstracts*, 6(1): 185-272.

**Libro de cuentas de gasto de la obra (1552-¿?).** Signatura. Libro 18959. Archivo Histórico Nacional.

**Libro de obras del colegio (1865-1868).** Cuenta y razón de los gastos efectuados en la obra de restauración de la Iglesia y Colegio de Santa María de La Vid llevado a cabo por los Padres Agustinos Calzados de la provincia del Santísimo Nombre de Jesús de Las Islas Filipinas que dieron principio a la obra en cuatro de Nbre. De 1865. A.A. Libro 52. Archivo del Monasterio de Santa María de La Vid.

**Liebig, J.V. (1853).** Ueber den Thierschit. Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie, LXXXVI: 113-115.

**Liu, Q. y Zhang, B.-J., (2007).** Synthesis of a novel nanomaterial for conservation of historic stones inspired by nature. *Materials letters*, 61: 4976-4979.

**Liu, Q. y Zhang B. (2011).** Synthesis and characterization of a novel biomaterial for the conservation of historic stone buildings and sculptures, *Materials Science Forum*, 675-677: 317-320.

**López de Azcona, M.C., Fort González, R., Álvarez de Buergo, M., Mingarro Martín, F. y Gómez Heras, M. (2001).** Estudio de materiales pétreos y pátinas del Monasterio de Uclés en la provincia de Cuenca. En: Departamento de Petrología y Geoquímica. Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM) (editor), pp. 102.

**López de Guereño Sanz, M.T. (1997).** Monasterios medievales Premonstratenses: Reinos de Castilla y León. Estudios de arte nº 9. Junta de Castilla y León, Consejería de Educación y Cultura., Valladolid, 703 pp.

**López Durán, A. (1932).** El palacio y la iglesia de Nuevo-Baztán. *Arquitectura. Órgano del Colegio Oficial de arquitectos de Madrid*, Año 14(158): 169-175.

**Pérez-Alonso, M., Castro, K., Rodríguez-Laso, M.<sup>a</sup> D. y Madariaga, J.M. (2003).** Desarrollo de un nuevo tratamiento para la conservación de piedras con alto contenido en carbonatos utilizando la Tecnología de Resinas de Intercambio Iónico. *Arqueología de la arquitectura*, 2: 235-239.

**Pérez-Alonso, M., Castro, K. y Madariaga, J.M. (2006).** Investigation of degradation mechanisms by portable Raman spectroscopy and thermodynamic speciation: The wall painting of Santa María de Lemoniz (Basque Country, North of Spain). *Analytica Chimica Acta*, 571: 121–128.

**Pérez-Rodríguez, J.L., Jimenez del Haro, M.d.C. y Maqueda, C., (2004).** Isolation and characterisation of barium sulphate and titanium oxides in monuments crusts. *Analytica Chimica Acta*, 524: 373-377.

**Madejová, J. (2003).** FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31: 1–10.

**Manganelli Del Fà, C., Camaiti, M., Borselli, G., Maravelaki, P. y Tiano, P. (1989).** Variazione del grado di idratazione dell'ossalato di calcio in funzione delle condizioni termoigrometriche. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 91-101.

**Maravelaki-Kalaitzaki, P., Anglos, D., Kilikoglou, V. y Zafiropulos, V. (2001).** Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6): 887-903.

**Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2005).** Black crusts and patinas on Pentelic marble from the

Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin. *Analytica Chimica Acta*, 532: 187-198.

**Mariottini, M., Laurenzi Tabasso, M. y Bianchetti, P. (1989).** Indagine sulle possibilita' di formazione degli ossalati di calcio sulle superficie lapidee esposte all'aperto. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle oper d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 53-73.

**Martín Benito, J. I. (2006).** Historiografía de la Catedral de Ciudad Rodrigo. En: E. Azofra (editor). La Catedral de Ciudad Rodrigo a través de los siglos. Visiones y Revisiones. Diputación de Salamanca, Caja Duero Obra Social y Diócesis de Ciudad Rodrigo. Gráficas Varona, S.A., Salamanca, pp. 61-108.

**Martinez-Arkarazo, I., Angulo, M., Usobiaga, A., Fernández, I.Á. y Madariaga, J.M. (2006).** Protection of carbonaceous materials by formation of a superficial oxalate layer, En: J. Radić, V. Rajčić y R. Žarnić (editores). Conference and Brokerage Event. The Construction Aspects of the Heritage Protection. Secon HDGK, Zagreb, pp. 173-179.

**Martínez Frías, J. M. (2006).** La configuración arquitectónica de la Catedral de Ciudad Rodrigo a lo largo del medievo. En: E. Azofra (editor). La Catedral de Ciudad Rodrigo a través de los siglos. Visiones y Revisiones. Diputación de Salamanca, Caja Duero Obra Social y Diócesis de Ciudad Rodrigo. Gráficas Varona, S.A, Salamanca, pp. 109-158.

**Martin-Gil, J., Ramos-Sanchez, M. y Martin-Gil, F. (1999).** Ancient pastes for stone protection against environmental agents. *Studies in Conservation*, 44(1): 58-62.

**Martín-Gil, J., Martín-Gil, F.J., Ramos-Sánchez, M.C. y Martín-Ramos, P. (2005).** The Orange-Brown Patina of Salisbury Cathedral (West Porch) Surfaces: Evidence of its Man-Made Origin. *Enviromental Science & Pollution Research*, 12(5): 285-289.

**Martín-Gil, J., Palacios-Leblé, G., Martín Ramos, P., y Martín Gil, F.J. (2007).** Analysis of a Celtiberian protective paste and its possible use by Arevaci warriors. *e-Keltoi Journal of Interdisciplinary Celtic Studies*, 5: 63-76.

**Mascciota (1967).** Dizionario di termini artistici, Felice Le Monnier, Firenze. 269 pp.

**Matteini, M. y Moles, A. (1986).** Le patine di ossalato di calcio sui manufatti in marmo. OPD *Restauro-Restauro del Marmo/Opere e problemi*, Opus Libri, Firenze, 65-73.

**Matteini, M., Moles, A. y Giovannini, S. (1994).** Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: methodology and analyses. En: V. Fassina, H. Ott y F. Zezza (editores), *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium: The conservation of monuments in the Mediterranean Basin*, Soprintendenza ai Beni Artistici e Storici, Venezia, pp. 155-162.

**Matteini, M. y Giovannoni, S. (1996).** The Protective Effect of Ammonium Oxalate Treatment on the Surface of Wall Paintings. En: M. Koller y R. Prandtstetten, *Proceedings of the Eurocare Project: Painted facades, Restauratorenblätter* (Bd. 16), Mayer & Comp, Wien, pp. 95-101.

**Matteini, M., Moles, A., Lanterna, G. y Nepoti, M.R. (1996).** Preliminary monitoring on painted surfaces of a mineral protective treatment based on artificially formed calcium oxalate. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 423-440.

**Matteini, M., Rescic, S., Fratini, F. y Botticelli, G. (2011).** Ammonium Phosphates as Consolidating Agents for Carbonatic Stone Materials Used in Architecture and Cultural Heritage: Preliminary Research. *International Journal of Architectural Heritage: Conservation, Analysis, and Restoration*, 5 (6): 717-736.

**Mazzeo, R., Chiavari, G. y Morigi, G. (1989).** Identificazione ed origine di patine ad ossalato su monumenti bronzei: il caso del portale centrale del Duomo di Loreto (AN). En: Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano (editor), *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Vega, Milano, pp. 271-281.

**McCalister, J.J., Smith, B.J. y Baptista Neto, J.A. (2000).** The presence of calcium oxalate dihydrate (weddellite) in street sediments from Niterói, Brazil and its health implications. *Environmental Geochemistry and Health*, 22: 195-210.

**Melessanaki, K., Mateo, M., Ferrence, S.C., Betancourt, P.P. y Anglos, D. (2002).** The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied Surface Science*, 197-198: 156-163.

**Mellor (1922).** Les lichens vitricoles et la détérioration des vitraux d'église. Tesis doctoral, Universidad de La Sorbona, Paris.

**Meléndez, A. (1982).** Los estadios de rudistas del Cretácico superior en la Cordillera Ibérica (sector Central), *COL-PA* 37: 55-60.

**Melucco Vaccaro, A. (1988).** Policromie e patinature architettoniche nelle evidenze dei restauri in corso. *Arte Medievale*, II serie, anno II n.2: 177-202.

**Melucco Vaccaro, A. (1996).** Le patine ad ossalati sulle superficie monumentali: alcune adquisizione. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 441-458.

**Meunier y Velde (1976).** Mineral reactions at grain contacts in early stages of granite weathering. *Clay minerals*, 11: 235-240.

**Mingarro Martín, F. y López de Azcona, M.C. (1982).** El Cretácico del claustro románico de Santo Domingo de Silos. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 8: 889-897.

**Montana, G. (1989).** Composizione e genesi, in relazione ad alcuni parametri ambientali, delle patine di alterazione presenti su rocce carbonatiche utilizzate in manufatti di interesse storico artistico. Tesis doctoral. Università di Palermo, Palermo.

**Montanari, V. (1996).** Patina: surface deposit, alteration or outward appearance? Preliminary considerations for the conservation of stone surfaces in architecture. En: J. Riederer (editor), *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation Stone*. Möller Druck, Berlin, pp. 929-933.

**Monte, M. (2003).** Oxalate film formation on marble specimens caused by fungus. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3): 255-258.

**Monte, M. (2004).** Formation of calcium oxalate on marble specimens in fungal culture. En: L. Aires-Barros, F. Zezza, A. Dionísio y M. Rodrigues (editores), *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Influence of the Environment and Defence of the Territory on Recovery of Cultural Heritage*, Lisboa, Portugal, pp. 192-195.

**Monteverde, J.L., (1956).** Ensayos sobre el románico burgalés. *Boletín de la Fundación Fernán González*, Año XXXV N° 137 Cuarto Trimestre.: 376-379.

**Moropoulou, A., Polikreti, K., Ruf, V. y Deodatis, G. (2003).** San Francisco Monastery, Quito, Ecuador: charactersation of building materials, damage assessment and conservation considerations. *Journal of Cultural Heritage*, 4(2): 101-108.

**Muñoz Párraga, M.d.C. y Borrás Gualis, G.M. (2000).** El Gótico. Arte de la Baja Edad Media. En: S.A. Espasa Calpe (editor), *Historia Universal del Arte*. Mateu Cromo Rtes Gráficas, S.A., pp. 151.



**Naidu, S. y Scherer, G.W. (2012).** Development of hydroxyapatite films to reduce the dissolution rate of marble. En: 12<sup>th</sup> International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New-York, pp. 38-47. WWW: <http://www.arch.columbia.edu/files/gsap/imceshared/ld2117/StoneConf-12-Thursday-Oral-Presentations.pdf> Último acceso: 24-06-2013.

**Nardini, I., Zendri, E., Biscontin, G. y Brunetin, A. (2006).** Analytical methods for the characterization of surface finishing in bricks. *Analytica Chimica Acta*, 577: 276-280.

**Navarro-Gascón, J.V., Gómez-González, M.L. y Gayo-García, M.D. (1996).** Estudio de la policromía y pátinas de los relieves del claustro del Monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos). En: Diputacio de Castello (editor), XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Castellón, 3-6 Octubre 1996. Diputación Provincial de Castellón, Castellón, pp. 589-602.

**Navascués Palacio, P. (1987).** Monasterios de España, 1. Espasa-Calpe, Madrid, 332 pp.

**Nevin, A., Melia, J.L., Osticioli, I., Gautier, G. y Colombini, M.P. (2008).** The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage*, 9: 154-161.

**Nieto Gallo, G. (1959).** Sobre "Los monumentos de Lerma". *Boletín de la Fundación Fernán González*, Año XXXVIII N° 148 Tercer trimestre: 754-758.

**Noticiascastillayleon.com (2010).** Herrera visita la obra finalizada de la iglesia de Santa María la Real en Aranda de Duero, Cultura y Turismo, 8 de Octubre de 2010.

WWW: <http://www.noticiascastillayleon.com/noticia/?d=Herrera-visita-la-obra-finalizada-de-la-iglesia-de-Santa-Maria-la-Real-en-Aranda-de-Duero&noticia=5572&seccion=3> Último acceso: 26-02-2013.

**Ogunsola, O.J., Oluwole, A.F., Asubiojo, O.I., Olaniyi, H.B., Akeredolu, F.A., Akanle, O.A., Spyrou, N.M., Ward, N.I. y Ruck, W. (1994).** Traffic pollution: preliminary elemental characterisation of roadside dust in Lagos, Nigeria. *The Science of the Total Environment*, 146-147: 175-184.

**Ohrstorm, C. (1997).** Some Notes on Distempers, Calcimine and Casein Paints on Linseed Oil and Other Drying Oils Used in Paint Making. *Surface Coatings International*, 80(4): 184-185.

**Oliveira Duarte, M. C. A. (2003).** Características físico-mecânicas de rochas ornamentais

portuguesas. Relatório de estágio – Licenciatura em Engenharia Geológica. Faculdade de Ciencias e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. 50 pp.

**Ordaz, J. y Esbert, R.M. (1988).** Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de Construcción*, 38(209): 39-45.

**Orlandos, A. (1977).** The architecture of the Parthenon. Archaeological Society in Athens Athens, 80 pp.

**Oujja, M., Vázquez-Calvo, C., Sanz, M, Álvarez de Buergo, M, Fort, R. y Castillejo, M. (2011).** Laser induced fluorescence and FT-Raman spectroscopy for characterization of patinas on stone substrates. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 1433-1441.

**Paccard, A. (1845).** Mamoire explicatif de la Restauration du Parthenon, Paris-Rome-Athenes. Le voyage en Grece des Architectes Francais au XVIIIeme siecles, CEBA ms 241, 365-368.

**Palacios, M., Yarza Luaces, J. y Torres, R. (1973).** El Monasterio de Santo Domingo de Silos. Everest, León, 64 pp.

**Papageorgiou, V. (1996).** Additives in Historic Mortars. A Study in Relation to the Conservation of Mediterranean Architecture. Submitted for the Degree of Master of Arts in Conservation Studies. The Institute of Advanced Architectural Studies. University of York, York, 126 pp.

**Parra Crego, E. (2011).** Composició química de les pàtines de diversos edificis de Palma / Composición química de las pátinas de varios edificios de Palma. En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor), Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina. Planobal, Palma, pp. 73-83.

**Parrado del Olmo, J. M. (1990).** El mecenazgo artístico de Fray Antonio Alcalde (1701-1792) en la iglesia parroquial de Santiago en Cigales (Valladolid). En: J.J. Martín González (editor). Relaciones artísticas entre la Península Ibérica y América. Actas del V Simposio Hispano-Portugués de Historia del Arte. 11-13 Mayo 1989. Universidad de Valladolid, Junta de Castilla y León, Sociedad Estatal para la Ejecución de Programas del V Centenario (Valladolid). Universidad de Valladolid, 190-205

**Parrini, P.L. y Pizzigoni, G. (1989).** Sulla genesi di alcune formazioni di ossalato di calcio. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro

C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 281-288.

**Pascual, A. y Llabrés, J. (2011).** Santa Teresa de Jesús de Palma: una aproximació a l'evolució historicoartística i tractament de la façana / Santa teresa de Jesús de Palma: una aproximación a la evolución histórico artística y tratamiento de la fachada. En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor), Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina. Planobal, Palma, pp. 85-93.

**Pastore, P., Magno, F. y Volpin, S., (1991).** Chromatographic determination of the oxalate ion in patinas covering ancient materials. *Annali di Chimica*, 81: 233-241.

**Pavía, S. y Caro, S. (2006).** Origin of Films on Monumental Stone. *Studies in Conservation*, 51: 177-188.

**Pavía Santamaría, S., Cooper, T.P. y Caro Calatayud, S. (1996).** A contribution to the study of the "patina" on monumental stone (patina on calcareous sandstone from La Rioja. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 219-232.

**Pearson, C.L. (2003).** Animal Glues and Adhesives. En: A. Pizzi and K. L. Mittal (editores), Handbook of adhesive technology. Second Edition, Revised and Expanded. Taylor & Francis Group, LLC, New York, pp. 479-494.

**Pennini Alessandri, M. (1989).** San Girolamo dei Croati, la presenza di strati ad ossalato di Calcio su un Monumento di epoca rinascimentale, metodi di approccio e criteri operativi. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 31-35.

**Pennini Alessandri, M. (1996).** I criteri e i procedimenti operativi del restauratore per la conservazione delle pellicole ad ossalato di calcio. Considerazioni ed osservazioni alla luce delle proprie esperienze. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 459-472.

**Pérez Arroyo, S. (1990).** Restauración del Monasterio de San Pedro de Arlanza, Burgos.. En: Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (editor), Jornadas sobre criterios de intervención en el

patrimonio arquitectónico celebradas en Madrid del 19 al 23 de Octubre de 1987, Gráficas Oggi, Madrid, pp 160-170.

**Pliny the Elder (1<sup>st</sup> century A.D.), (1989)** Natural History in ten volumes/ I Vol.10, Libri XXXVI-XXXVII Pliny. London by Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 419 pp.

**Polesello, S. y Toniolo, L. (1996).** Calcium oxalate in mural paintings, recoveries on northern Italian frescoes. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 233-254.

**Polikreti, K. y Maniatis, Y. (2003).** Micromorphology, composition and origin of the orange patina on the marble surfaces of Propylaea (Acropolis, Athens). *The Science of the Total Environment*, 308(1-3): 111-119.

**Previde Massara, E. y Perego, G. (2000).** Study of the colourings of the St. Peter's façade (Vatican). En: V. Fassina (editor), Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Elsevier, pp. 425-433.

**Quaresima, R. y Di Giuseppe, E. (1996).** Analysis of oxalate films by means of HPLC. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 391-406.

**Quaresima, R., Di Giuseppe, E., Pasanisi, A. y Scarsella, C. (1996).** Characterization of oxalate films discovered in old villages in Abruzzo. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 95-110.

**Quellmalz, W. (1989).** The calcium oxalate and natural occurrences. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 103-112.

**Ques, J. y Tritlla, J. (1997).** Introducción a las técnicas de preparación de láminas delgadas. En: J.C. Melgarejo (editor), Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada. Publicaciones de la Universidad de Barcelona & Fundación Folch, Barcelona, pp. 33-37.

**Rampazzi, L., Andreotti, A., Bonaduce, I., Colombini, M.P., Colombo, C. y Toniolo, L. (2004).** Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments. *Talanta*, 63(4): 967-977.

**Ransome, F. (1856).** Stone Artificial, Stone Colouring, Stone Preserving. British Patent 2267.

**Realini, M., Colombo, C., Sansonetti, A., Rampazzi, L., Colombini, M.P., Bonaduce, I., Zanardini, E. y Abbruscato, P. (2005).** Oxalate films and red stains on Carrara marble. *Annali di Chimica*, 95: 217-226.

**Reseña histórica del colegio de La Vid (18??-1878).** A.A. Libro 79. Archivo del Monasterio de Santa María de La Vid. 104 p.

**Ricci, C., Miliani, C., Brunetti, B.G. y Sgamellotti, A. (2006).** Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy. *Talanta*, 69: 1221-1226.

**Rivera de las Heras, J.Á. (2001).** La Catedral de Zamora. Serie Minor, 2. Durus Cultural S.L. Gráficas VARONA, Salamanca, 182 pp.

**Ronca, F. (1990).** Formazione chimica e biologica degli ossalati. *Arkos*, 18.

**Rossell, L., Ortí, F., Kasprzyk, A., Playà, F. y Peryt, T.M. (1998).** Strontium geochemistry of Miocen primary gypsum: Messinian of southestern Spain and Sicily and Badenian of Poland. *Journal of Sedimentary Research*, 68(1): 63-79.

**Rossi Manaresi, R., Grillini, G.C., Pinna, D. y Tucci, A., (1989a).** Presenza di ossalati di calcio su superfici lapidee esposte all'aperto. En: Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano (editor). Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Vega, Milano, pp. 195-206.

**Rossi Manaresi, R., Grillini, G.C., Pinna, D. y Tucci, A. (1989b).** La formazione di ossalati di calcio su superficie monumentali: genesi biologica o da trattamenti? En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 113-125.

**Rossi Manaresi, R. (1996).** Oxalate patinas and conservation treatments. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 111-129.

**Ruggeri, A. (2008).** Micro-Stratigraphy of Ca-Oxalate coatings: an attempt to interpretation. En: Israel National Society for NDT (ISRANDT); Italian Society for NDT Monitoring Diagnostics (AIPnD) (editores). 9<sup>th</sup> International Conference on NDT of Art, Jerusalén, Israel, 6pp.

WWW: <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/031Ruggeri.pdf>. Último acceso: 1-02-2013.

**Ruiz-Agudo, E., Álvarez-Lloret, P., Putnis, C.V., Rodríguez-Navarro, A. y Putnis, A., (2011).** Mechanisms of Calcite Replacement by Whewellite: Implications for the conservation of Building Stone. *Macla (revista de la sociedad española de mineralogía)*, 15: 187-188.

**Sabatini, G., Giamello, M., Pini, R., Siano, S. y Salimbeni, R. (2000).** Laser cleaning methodologies for stone façades and monuments: laboratory analyses on lithotypes of Siena architecture. *Journal of Cultural Heritage*. Proceedings of the International Conference LACONA III, Lasers in the Conservation of Artworks III. April 26-29 1999, Florence, Italy. Salimbeni, R. y Bonsati, G. (editores). 9-19.

**Saiz-Jimenez, C. (1989).** Biogenic vs anthropogenic oxalic acid in the environment. En: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 207-214.

**Salvadori, O. y Realini, M. (1996).** Characterization of biogenic oxalates films. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), *Il International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art*, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 335-352.

**San José Díez, M. (1992).** La parroquia de Cigales. Gráficas Andrés Martín, S.A., Valladolid, 365 pp.

**San José Díez, M. (1995).** La villa de Cigales. Gráficas Andrés Martín, S.A., Valladolid, 581pp.

**Sansonetti, A., Bugini, R., Biondelli, D., Striova, J. y Colella, M. (2008).** Painting layers on stone: study of an early middle ages high-relief. En: *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on NDT of Art*, 25-30 May 2008, Jerusalem, Israel, 10pp.

**Sassoni, E., Naidu, S. y Scherer, G.W. (2011).** The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4): 346-355.

**Sassoni, E., Franzoni, E., Scherer, G.W. y Naidu, S. (2012).** Consolidation of a porous limestone by means of a new treatment based on hydroxyapatite. En: *12<sup>th</sup> International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Columbia University, New-York, pp. 38-47. WWW: <http://www.arch.columbia.edu/files/gsap/imceshared/lld2117/StoneConf-12-Thursday-Oral-Presentations.pdf> Último acceso: 24-06-2013.

**Scarsella, C., Ceradini, A. y Salvatori, A. (1993).** Tipologie strutturali dei centri storici

dell'abruzzo Aquilano, Atti I Convegno Nazionale A.R.Co., Roma, pp. 585-594.

**Sendín Calabuig, M.F. (1995).** Ciudad Rodrigo. Editorial Everest, S.A., León, 63 pp.

**Serrano, L. Abad de Silos (OSB). (19??).** El Real Monasterio de Santo Domingo de Silos, Burgos: su historia y tesoro artístico. Hijos de Santiago Rodríguez, Burgos, 196 pp.

**Sickels, L-B. (1982).** Organics vs. synthetics: Their use as additives in mortars. En: ICCROM (editor). Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings, Rome, pp. 25–52.

**Sierra, V. (1995).** Ciudad Rodrigo. En: Junta de Castilla y León, Consejería de Cultura y Turismo (editor), Las catedrales de Castilla y León, un proyecto eterno. Tecnomedia, Muro, Valladolid, pp. 86-107.

**Signes, J. (2011).** 2. Archivo gráfico de España y la Península Ibérica VI: el periplo de un capitel bizantino en España. Sociedad Española de Bizantinística, Boletín nº 9 (Junio, 2011): 3-10.

**Ślósarczyka, A., Paluszkiewicz, C., Gawlicki, M., Paszkiewicz, Z. (1997).** The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios. *Ceramics International*, 23(4), 297-304.

**Soraluce Blond, J.R. (2008).** Historia de la arquitectura restaurada: de la Antigüedad al Renacimiento. Tórculo Artes Gráficas, S.L., A Coruña, 747 pp.

**Thompson, D.V. (1956).** The Materials and Techniques of Medieval Painting. Dover Publications, New York, 239 pp.

**Thornbush M.J. y Viles H.A. (2006).** Use of portable X-ray fluorescence for monitoring elemental concentrations in surface units on roadside stone at Worcester College, Oxford. En: R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras y C. Vazquez-Calvo (editores), Heritage, Weathering & Conservation, Taylor & Francis Publishers: London, pp. 613-619.

**Torraca, G. (1989).** Indagini sulle patine ad ossalato presenti sulle superfici del tempio di Cerere a Paestum. Archivio ICR.

**Torraca, G. (2001).** The conservation of travertine façades in Roma. WWW Address: [http://www.eni.it/english/notizie/mediateca/special/s\\_pietro/int\\_torraca.html](http://www.eni.it/english/notizie/mediateca/special/s_pietro/int_torraca.html). Último acceso: 29-

10-2001.

**Trovato, P. (2002).** Un campo metaforico del linguaggio filologico: "colorito", "patina", "strato" e simili. *Lingua e stile* 37, 37(2): 287-313.

**UOL (2002).** UOL Últimas notícias. Lisboa, 06 Mar 2002 (Lusa). WWW Address: <http://noticias.uol.com.br/lusa/ultnot/2002/03/06/ult611u9539.jhtm> Último acceso: 6-06-2013.

**RILEM TC 25-PEM (1980).** Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement / Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. *Materials and Structures Details*, 75: 175-253.

**Urzi, C. y Realini, M. (1998).** Colour changes of Noto's calcareous sandstone as related to its colonization by microorganism. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 42(1): 45-54.

**Valls del Barrio, S., Garcia-Valles, M., Pradell, T. y Vendrell-Saz, M. (2002).** The red-orange patina developed on a monumental dolostone. *Engineering Geology*, 63: 31-38.

**Van Espen, P. Janssens, K. y Nobels J. (1986).** AXIL-PC software for the análisis of complex X-ray spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 1: 109-114

**Varas, M.J. (2001).** Efecto de la Paligorskita en la sillería del claustro de la Catedral de Santa María de Ciudad Rodrigo (Salamanca). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24 (A): 123-124.

**Varas Muriel, M.J. (2000).** Estudio de los materiales pétricos más empleados en la construcción y sucesivas restauraciones de los edificios de interés histórico de Ciudad Rodrigo, Salamanca. Tesis doctoral. Universidad de Salamanca, Salamanca.

**Varas, M.J., Vicente-Tavera, S., Molina, E. y Vicente-Villardón. (2005).** Role of canonical biplot method in the study of building stones: an example from Spanish monumental heritage. *Environmetrics*, 16: 405-419.

**Vázquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., Gómez-Tubio, B., Ortega Feliu, I. y Respaldiza, M.A. (2004).** Análisis de pátinas históricas del Patrimonio Arquitectónico mediante Fluorescencia de Rayos X Portátil. En: CNA (editor) 6ª Reunión de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, CNA, Sevilla, pp. 35-36.

**Vázquez-Calvo (2005).** Estudio de pátinas históricas en materiales del patrimonio



arquitectónico de Lerma. Memoria presentada para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados (DEA), 94 p.

**Vazquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M. y Fort, R. (2006).** Patinas in the Architectural Heritage of Lerma, Burgos (Spain). En: R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras and C. Vazquez-Calvo (editores), *Proceedings of the International Conference on Heritage, Weathering and Conservation*, 21-24 June 2006, Madrid. Taylor & Francis (Balkema), Leiden, pp. 969-974.

**Vazquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. y Varas, M.J. (2007a).** Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Materials Characterization*, 58: 1119-1132.

**Vázquez-Calvo, C., Giakoumaki, A., Anglos, D., Álvarez de Buergo, M. y Fort, R. (2007b).** Classification of patinas found on surfaces of historical buildings by means of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Lasers in the conservation of artworks ion of Artworks*. En: Nimmrichter, J., Kautek, W. y Schreiner, M. (editoress), 2005. Series: Springer Proceedings in Physics, Vol. 116. Springer –Verlag, Viena, pp. 415-420.

**Vazquez-Calvo, C., Gomez Tubio, B., Alvarez de Buergo, M., Ortega Feliu, I., Fort. R. y Respaldiza, M.A. (2008a).** The use of a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer for the characterization of patinas from the architectural heritage of the Iberian Peninsula. *X-Ray Spectrometry*, 37: 399-409.

**Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. y de los Ríos, A. (2012).** Detection of calcium phospahtes in calcium oxalate patinas. *European Journal of Mineralogy*, 24: 1031-1045.

**Vegas Salamanca, J. (1998).** El Cretácico en la provincia de Segovia. Caracterización y degradación de rocas ornamentales y de cantería. Colección Becas de Investigación Caja Segovia. Taller imagen, s.l., Segovia, 54 pp.

**Vidal Femenies, M. (2011).** Les pàtines històriques de l'església de Santa Eulàlia en el marc del procés de restauració / Las pátinas históricas de la iglesia de Santa Eulàlia en el marco del proceso de restauración. En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor), *Trobada científica de Conservació i restauració del patrimoni arquitectònic. Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina. / Encuentro científico de conservación y restauración del patrimonio arquitectónico. Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina*. Planobal, Palma, pp. 151-159.

**Vitruvius (1st century B.C.), (1960).** De architectura, libro VII, cap. IX, (The ten books on architecture), Dover, New York. 331 pp.

**VV.AA. (1989).** The Oxalate Films: Origin and Significance in the Conservation of Works of Art. En: Centro C.N.R. "Gino Bozza" y Politecnico di Milano (editor), Vega, Milano. 381 pp.

**VV.AA. (1996).** En: II International Symposium: The Oxalate Films in the Conservation of Works of Art. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), 539 pp.

**Walter-Levy, L. y Laniepce, J. (1962).** Sur la formation des hydrates de l'oxalate de calcium. *Comptes Rendus de l'Académie des Science*, 254: 296-298.

**Walter-Levy, L. y Laniepce, J., (1964).** Sur la thermolyse des hydrates de l'oxalate de calcium. *Comptes Rendus de l'Académie des Science*, 259: 4685-4688

**Wang, L., Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Menneken, M. Y Putnis, A. (2012).** Kinetics of Calcium Phosphate Nucleation and Growth on Calcite: Implications for Predicting the Fate of Dissolved Phosphate Species in Alkaline Soils. *Environmental Science and Technology*, 46: 834-842.

**Watchman, A. y Campbell, J. (1996).** Micro-stratigraphic analyses of laminated oxalate crusts in Northern Australia. En: M. Realini y L. Toniolo (editores), II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art, Milano, EDITEAM s.a.s. Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO), pp. 407-422.

**Wierchos, J. y Ascaso, C. (1994).** Application of back-scattered electron imaging to the study of the lichen-rock interface. *Journal of Microscopy-Oxford*, 175, 54-59.

**Wiedemann, H. y Bayer, G. (1989).** Formation of Whewellite and Weddellite by Displacement Reactions. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 127-135.

**Winter, J. (1983).** The characterization of pigments based on carbon. *Studies in Conservation*, 28: 49-66.

**Yang, F., Zhang, B., Liu, Y. Wei, G., Zhang, H., Chen, W. y Xu, Z. (2011).** Biomimetic conservation of weathered calcareous stones by apatite", *New Journal of Chemistry*, 25: 887-892.

**Yang, F., Liu, Y., Zhu, Y., Long, S., Zuo, G., Wang, C., Guo, F., Zhang, B. y Jiang, S. (2012).** Conservation of weathered historic sandstone with biomimetic apatite. *Chinese Science Bulletin*, 57: 2171-2176.

**Young, T. (1805).** An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 95: 65-87.

**Zagari, M., Antonelli, F. y Urzi, C. (2000).** Biological patinas on the Limetone of the Loches roman tower (Touraine, France). En: V. Fassina (editor), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Elsevier Science B. V., Venice, pp. 445-451.

**Zanardi, B. (1989).** La superbia della bianchezza del marmo. En: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano. Vega, Milano, pp. 39-52.

**Zaparaín Yañez, M.J. (1994).** El Monasterio de Santa María de La Vid. *Arte y Cultura*. Editorial Religión y Cultura, Madrid, 155 pp.

## ARTÍCULOS PUBLICADOS A PARTIR DE ESTA TESIS DOCTORAL

### Publicaciones referenciadas en ISI Web of Knowledge:

- **Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2006).** Patinas in the Architectural Heritage of Lerma, Burgos (Spain). En: R. Fort, M. Álvarez de Buergo, M. Gómez-Heras y C. Vázquez-Calvo, C. (editores) *Heritage Weathering and Conservation*, 2: 969-974, Taylor & Francis/ Balkema, Leiden.  
ISBN: 978-0-415-41272-8.

-**Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2007).** Overview of recent knowledge of patinas on stone monuments: the Spanish experience. En: R. Prikryl y B. Smith (editores), *Building Stone Decay: from Diagnosis to Conservation*. The Geological Society of London. Special Publications. Londres, 271: 295-307.  
ISBN: 978-1-86239-218-2.

-**Vázquez-Calvo C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Varas M.J. (2007).** Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Materials Characterization*, 58: 1119-1132 (2007).

**-Vázquez-Calvo, C., Giakoumaki, A., Anglos, D., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2007).** Classification of *patinas* found on surfaces of historical buildings by means of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Lasers in the conservation of artworks ion of Artworks. En: J. Nimmrichter, W. Kautek y M. Schreiner (editores). LACONA VI Proceedings, Vienna, Austria, Sept. 21--25, 2005. Series: Springer Proceedings in Physics, Vol. 116. Springer –Verlag, Viena, 415-420.  
ISBN: 978-3-540-72129-1.

**-Vazquez-Calvo, C., Gomez Tubio, B., Alvarez de Buergo, M., Ortega Feliu, I., Fort. R., Respaldiza, M.A. (2008).** The use of a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer for the characterization of patinas from the architectural heritage of the Iberian Peninsula. *X-Ray Spectrometry*. 37: 399-409.  
DOI: 10.1002/ xrs.1088

**-Oujja, M., Vázquez-Calvo, C., Sanz, M., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Castillejo, M. (2012).** Laser-induced fluorescence and FT-Raman spectroscopy for characterizing patinas on stone substrates, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402 (4): 1433-1441.  
DOI: 10.1007/s00216-011-5319-2  
ISSN 1618-2642 (Publicado), ISSN 1618-2650 (Online)

**-Vazquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., De Los Rios, A. (2012).** Detection of calcium phosphates in calcium oxalate patinas, *European Journal of Mineralogy* 24 (6): 1031-1045.  
DOI: 10.1127/0935-1221/2012/0024-2240  
ISSN 0003-813X (Publicado), ISSN: 0024-2240 (Online)

## **Publicaciones no referenciadas en ISI Web of Knowledge:**

### **Capítulos de libros:**

**-Vázquez-Calvo C., Álvarez de Buergo, M., Varas M.J., Fort, R. (2005).** Study and characterization of patinas by means of microscopic techniques. En: J.J. Hughes, A.B Leslie y J.A. Walsh (editores). *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*. University of Pasley. Formato electrónico. 20 pp.  
ISBN: 1-903978-21-1

**-Vázquez-Calvo, C., Varas, M.J., Fort, R. (2005).** Caracterización del ión oxalato por medio de cromatografía iónica en pátinas históricas del Patrimonio Arquitectónico. En: Proceedings of V Congreso Ibérico de Geoquímica y IX Congreso de Geoquímica de España. Volumen 6. Biblioteca electrónica de la Diputación Provincial de Soria. Formato electrónico. 7 pp.

**ISBN:** 84-95099-88-8

**-Álvarez De Buergo, M. y Vázquez-Calvo, C. (2007).** Pátinas, historia de una tecnología para la protección. En: E.Pérez-Monserrat, M. Gomez-Heras, M. Álvarez De Buergo y R. Fort (editores).Ciencia, Tecnología y sociedad para una Conservación Sostenible del Patrimonio Pétreo, 23-28 BOCETO, S.L., Madrid, 23-27

**ISBN:** 84-95710-41-2.

**-Fort, R., García del Cura, M.A., Varas, M.J., Bernabéu, A., Álvarez de Buergo, M., Benavente, D., Vazquez-Calvo, C., Martínez-Martínez, J., Pérez-Monserrat, E. (2008).** En: C. Sáiz Jiménez y M.A Rogerio Candellera (editores). La petrología: una disciplina básica en el avance en la investigación y conservación del patrimonio. La investigación sobre patrimonio cultural,. Coria Gráfica, Sevilla, 217-239.

**ISBN:** 978-84-691-0049-3

**-Vázquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2008).** Films on the Sandstone Used in the Architectural Heritage of The City of Aranda de Duero, Burgos (Spain). En: J.W. Lukaszewicz y P. Niemcewicz (editores). 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (STONE 2008), 15-20 September, 2008. Torun, Polonia. Nicolas Copernicus University Press. Torun, Vol. 2. 1153-1161.

**ISBN:** 978-83-231-2237-1

**-Fort, R., Álvarez de Buergo, M., Varas-Muriel, M.J., Gómez-Heras, M., Vázquez-Calvo, C., López-Arce, P., Gómez, L.S., Pérez-Monserrat, E.M., Freire, D.M., Zornoza-Indart, A., Martínez-Garrido, M.I. (2011).** Petrología aplicada a la conservación del patrimonio.En: M. A. Rogerio Candellera y C. Sáiz Jiménez (editores).1ª Reunión de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio. Madrid, 28-29 Junio 2011, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, Sevilla, 91-94.

**ISBN:** 978-84-694-6137-2

**-Vazquez-Calvo C; Alvarez de Buergo, M., Fort R. (2011).** Pàtines d'oxalats i fosfats càlcics: passat, present i futur / Pátinas de oxalatos y fosfatos cálcicos: pasado, presente y futuro. En: Consell de Mallorca. Departament de Cultura i Patrimoni (editor) Pàtines i acabats històrics de la pedra mallorquina./Pátinas y acabados históricos de la piedra mallorquina, Planobal, Palma de Mallorca. 37-44

ISBN: 978-84-694-4319-4

**-Fort, R., De la Iglesia, A., García del Cura, M.A., Álvarez de Buergo, M., Varas-Muriel, M.J., Gómez-Heras, M., López-Arce, P., Gómez, L.S., Pérez- Monserrat, E.M., Vázquez-Calvo, C., Freire, D.M., Zornoza-Indart, A., Martínez-Garrido, M.I. (2011).** Deterioro y conservación de los materiales geológicos del Patrimonio. En: E. Pérez-Monserrat y M. Charco (editores). 1ª Reunión Científica del IGEO. Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC-UCM). 83-93  
ISBN: 978-84-615-7005-8

**-Vázquez-Calvo, C. (En prensa).** Pátinas de oxalatos y fosfatos cálcicos en la piedra del patrimonio arquitectónico. En: M. Vendrell y P. Giraldez (coordinadores),. 4ª Trobada de les Egipciques: Pàtines i acabats del patrimoni arquitectònic: naturalesa, funció i conservació. Universitat de Barcelona. Barcelona, 11-12 Novembre 2010. Patrimoni2.0 Consultors sl., Barcelona.

#### Revistas y publicaciones periódicas:

**-Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2005).**Traditional technique for the conservation of the stone: artificial patinas in Spain. European Geosciences Union. General Assembly 2005.Geophysical Research Abstracts, Volume 7.  
ISSN: 1029-7006.

**-Vázquez-Calvo C. (2007).** Study and characterization of protective patinas from the architectural Heritage. STONE, Newsletter on stone decay , 1, 8-10.  
URL: [http://www.qub.ac.uk/geomaterials/weathering/newsletter/issue\\_1\\_low.pdf](http://www.qub.ac.uk/geomaterials/weathering/newsletter/issue_1_low.pdf)  
ISSN: 1754-1026.

**-Vázquez-Calvo, C.; Álvarez de Buergo, M.; Fort, R. (2009).** Pátinas de oxalatos y fosfatos cálcicos en la Iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Burgos). *Macla (revista de la sociedad española de mineralogía)* nº11 . septiembre '09 .195-196  
ISSN: 1885-7264

**-Vazquez-Calvo, C, Alvarez de Buergo, M, Fort, R, De Los Rios, A. (2010).** The role of calcium phosphates in calcium oxalate patinas, 128. Referencia: Mineralogica-Petrographica. Abstract Series, 6.  
HU ISSN: 0324-6523, HU ISSN: 1589-4835

**-Vázquez-Calvo, C.; Álvarez de Buergo, M.; Fort, R. (2010).** Pátinas de Oxalatos y Fosfatos Cálcicos en Monumentos de la Península Ibérica. *Macla (revista de la Sociedad Española de Mineralogía)* nº13 . septiembre '10 .221-222

ISSN: 1885-7264

**-Oujja, M., Sanz, M., Vazquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., Castillejo, M. (2011).** Laser Induced Fluorescence and FT-Raman Spectroscopy for Characterization of Patinas on Limestone. Book of Abstracts: TECHNART 2011. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage, Berlin, 26-29 Apr. 2011

#### **Publicaciones en la Red Temática del Patrimonio Histórico y Cultural (RTPHC)**

**-Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Gómez Tubio, B., Ortega Feliu, I., Respaldiza, M.A. (2004).** Análisis de Pátinas históricas del Patrimonio Arquitectónico por medio de un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X. 6ª Reunión científica de la Red Temática del Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC. 35-36.

**-Vázquez-Calvo, C., Álvarez De Buergo, M., Fort, R. (2005).** El Arco-Cárcel de Lerma (Burgos): Evolución funcional y su relación con la presencia de pátinas. 7ª Reunión científica de la Red Temática del Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC. 18-19.

#### **PATENTES**

**-Vázquez-Calvo C., Álvarez de Buergo, M. y Fort, R.** Procedimiento de preparación de pátinas o películas para superficies pétreas y sus aplicaciones. Número de solicitud: P200702293

Fecha de solicitud: 16 Agosto 2007

Fecha de la concesión: 27 Enero 2010

Fecha de publicación del folleto de a patente: 16 Febrero 2010

Solicitud internacional

Número de solicitud: PCT/ES2008/070165

Fecha de solicitud: 13 Agosto 2008

**-Vázquez-Calvo C., Álvarez de Buergo, M. y Fort, R.** Procedimiento para la obtención de un nuevo acabado para superficies pétreas. Número de solicitud: P201131916

Fecha de solicitud: 28 Noviembre 2011

**ANEXOS**





# **ANEXO I**

**Recopilación de la mineralogía  
existente en las pátinas de oxalatos y/o  
fosfatos cálcicos estudiadas en  
distintos monumentos históricos**



### Recopilación de la mineralogía existente en las pátinas de oxalatos y/o fosfatos cálcicos estudiadas en distintos monumentos históricos.

Notas aclaratorias: la edad se refiere a la época de construcción del edificio. Cuando existen varias fechas como la época de construcción o restauración se emplea, C: construido y R: restaurado. Cuando en el artículo consultado no se reflejaba alguno de los datos especificados en la tabla su correspondiente casilla se ha dejado en blanco. No se incluyen los datos ya expuestos en la tabla 9 ni los obtenidos como resultado de la presente tesis.

| Autor  | Monumento                                      | Substrato  | Localidad         | Edad | Mineralogía   |
|--|--|------------|-------------------|------|---|
| Liebig (1853)                                      | Partenón                                       |            | Atenas, Grecia    |      | Thierschite = whewellita  |
| Cipriani y Franchi (1958)                          | Coliseo  | Travertino | Roma, Italia      |      | Calcita, yeso, whewellita   |
| Knoll (1968).<br>Citado por Del Monte et al.(1987) | Estatua de San Marcos, iglesia de Orsanmichele |            | Florenia, Italia  |      | Weddellita  |
| Alunno Rossetti y Tabasso Laurenzi (1973)          | Arco de Trajano                                |            | Benevento, Italia |      | Pátina rosa (orientación sur): calcita, whewellita  |
|  |  |            |                   |      | Pátina gris-marrón (orientación sur-oeste): yeso, whewellita, weddellita                                |
|  | Catedral de San Petronio                       |            | Bologna, Italia   |      | Costra sobre material incoherente (orientación norte): yeso, whewellita                                 |
|  |  |            |                   |      | Pátina negra en el portal central (orientación norte): yeso, whewellita y weddellita (en más cantidad). |
|  | Catedral de San Giacomo                        |            | Roma, Italia      |      | Yeso, calcita, whewellita y weddellita  |
|  | Coliseo  | Travertino | Roma, Italia      |      | Weddellita y whewellita (hacen comparación según distintos parámetros, ver apartado 3.3)                |

| Autor                              | Monumento              | Substrato                  | Localidad    | Edad   | Mineralogía  |
|------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------------|--|--|
| Guidobaldi et al.<br>(1982 y 1984) | Arco de Tito           | -Mármol<br><br>-Travertino | Roma, Italia | C: s. I d. C.<br>R:<br>-Consolidación estructural: s. XV<br>-Restauración y reconstrucción con travertino de las partes perdidas: s. XIX | -Superficie siempre expuesta:<br>Capa interna: calcita, whewellita<br>Capa intermedia: calcita, componentes amorfos<br>Capa externa: yeso, calcita<br>-Superficie expuesta tras excavación 1900:<br>Capa interna: calcita<br>Capa externa: yeso, calcita, componentes amorfos  |
|                                    | Arco de Séptimo Severo | Mármol                     |              | C: s. III d. C.<br><br>-Excavación de la base: s. XVI<br><br>-Distintas excavaciones y Restauraciones: s. XIX-XX                         | -Superficie de antes de 1862:<br>Capa interna: calcita, weddellita, whewellita<br>Capa intermedia: calcita, componentes amorfos<br>Capa externa: no realizada DRX<br>-Superficie no original:<br>Capa interna: calcita, fosfatos de calcio hidratados<br>Capa intermedia: calcita, minerales de la arcilla, componentes amorfos y trazas de fosfato de calcio<br>Capa externa: calcita, minerales de la arcilla, componentes amorfos y trazas de fosfato de calcio |
|                                    | Arco de Constantino    | Mármol                     |              | C: s. IV d. C.<br>R: s. XVIII<br>Excavaciones: s. XIX<br>R: s. XX  | Superficie original, antes limpieza:<br>Capa interna: calcita, weddellita, whewellita<br>Capa intermedia: calcita, componentes amorfos<br>Capa externa: calcita, yeso, minerales de la arcilla, feldespatos, cuarzo y zeolitas   |
|                                    | Columna de Trajano     | Mármol                     |              | C: s. II d. C.<br>R: s. XVI<br>(desentierro de la base y restauración)<br>R: s. XIX y XX   | -Superficie original:<br>Capa interna: calcita, whewellita<br>Capa externa: calcita, compuestos amorfos, trazas de yeso<br>-Superficie añadida en el siglo XX<br>Calcita, componentes amorfos, trazas de yeso y silicatos de magnesio.   |

| Autor                              | Monumento  | Substrato | Localidad   | Edad   | Mineralogía   |
|------------------------------------|--|-----------|---|--|---|
| Guidobaldi et al.<br>(1982 y 1984) | “Colonnace” en el Foro de Nerva  | Mármol    | Roma, Italia  | C: s. I d. C.<br>-Enterrado antes del XV<br>-Desenterrado en el XX                           | -Superficie original:<br>Capa interna: calcita, weddellita, whewellita<br>Capa intermedia: calcita, trazas de yeso y componentes amorfos<br>Capa externa: yeso, calcita y feldespatos<br>-Superficie original, excavada en 1913:<br>Capa interna: yeso, hidroxiapatito<br>Capa externa: componentes amorfos, trazas de yeso |
|                                    | Templo de Saturno  | Mármol    |   | C: s. V a. C.<br>-Reconstrucción de la parte alta: s. IV<br>-Excavaciones de la base: s. XIX | Superficie original:<br>Capa interna: calcita, trazas de yeso, weddellita, whewellita<br>Capa intermedia: yeso y calcita<br>Capa externa: yeso, calcita y componentes amorfos   |
|                                    | Templo de Rómulo   | Mármol    |   | C: s. IV d. C.<br>-Entablamento de mármol: s. XVII   | Superficie original:<br>Capa interna: calcita, weddellita, whewellita, trazas de yeso<br>Capa intermedia: calcita, yeso, componentes amorfos y trazas de oxalatos de calcio<br>Capa externa: calcita, yeso, feldespatos, analcima   |
|                                    | Relieve de Paris, colección Ludovisi   | Mármol    |   | C: periodo Adriánico (s. II d C)<br>R: s. XVII   | Capa interna: calcita, wd, wh<br>Capa externa: calcita, componentes amorfos, weddellita, whewellita, trazas de fosfatos de Ca   |
| Del Monte y Sabbioni (1983)        | Catedral de Santa Maria dell'Assunta   |           | Isla de Torcello, Venecia, Italia   |  | Weddellita, yeso y cuarzo   |
|                                    | Iglesia de Santa Fosca   |           |   |  | Weddellita, yeso y cuarzo   |
| Franzini et al.<br>(1984)          | Iglesia de San Martino (Luca) y cerca de 60 monumentos que no especifica (la mayoría en fachadas exteriores) |           | Pisa (Italia) y proximidades: Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia |  | Aparte de las dos fases, weddellita y whewellita, encuentra, frecuentemente, calcita, yeso y cuarzo, y, esporádicamente, filosilicatos  |

| Autor                       | Monumento                     | Substrato  | Localidad             | Edad   | Mineralogía   |
|-----------------------------|-------------------------------|--|-----------------------|--|---|
| Del Monte y Sabbioni (1986) | Catedral                      | -Mármol<br>-Caliza   | Reggio Emilia, Italia |  | El 30 % de las muestras estudiadas presentan weddellita y un 10 % están asociadas con whewellita. Las muestras en general presentan, yeso, calcita (90%), cuarzo, feldespatos, minerales de la arcilla, anquerita, uricita. |
| Alessandrini et al. (1988)  | Certosa de Pavia              | Mármol: della Bassa Val d'Ossola (paramento) y apuano (elementos decorativos y escultóricos) | Pavia, Italia         | Fragmentos de tratamiento de conservación aplicado en el XIX | Whedellita, weddellita, compuestos amorfos y algo cantidades de cuarzo, calcita, filosilicatos y a veces yeso.  |
| Alessandrini et al. (1989b) | Catedral                      | Arenisca   | Parma, Italia         |  | -Weddellita, calcita, yeso, cuarzo  |
|                             | Catedral                      | Mármol de Muso   | Como, Italia          |  | -Whewellita, weddellita, calcita, yeso, cuarzo  |
|                             | Templo de Castori             | Mármol de Carrara  | Roma, Italia          |  | -Whewellita, weddellita, calcita, yeso  |
|                             | Iglesia S. Maria dei Miracoli | Piedra de Botticini  | Brescia, Italia       |  | -Whewellita, weddellita, calcita, dolomita, yeso, cuarzo  |
|                             | Catedral                      | Caliza   | Cagliari, Italia      |  | -Whewellita, calcita, yeso, cuarzo  |
|                             | Foro del templo de Saturno    | Granito  | Roma, Italia          |  | -Whewellita, calcita, cuarzo, biotita   |

| Autor                             | Monumento                        | Substrato   | Localidad                          | Edad                    | Mineralogía  |
|-----------------------------------|----------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------|--|
| Alessandrini et al. (1989a)       | Catedral                         | -“Pietraforte” (caliza organógena)<br>-“Trammezzario” (caliza granuda)<br>“Cantone” (tufa calcárea)<br>-Mármol Proconnesio (Turquía)<br>-Piedra volcánica (andesita, basalto) | Cagliari, Italia                   | C: s. XIII<br>R: s.XVII | Weddellita y/o whewellita y calcita. El yeso no aparece en todas las muestras. Algo de cuarzo. Whewellita siempre sobre sustratos calcáreos, asociada a veces a pequeñas cantidades de weddellita. Concluyen que oxalatos de calcio, calcita y silicatos amorfos son los componentes principales de las pátinas con independencia del sustrato |
| Amadori et al. (1989)             | Palacio Ducal                    | Caliza  | Urbino, Italia                     | s. XV                   | Weddellita, whewellita, calcita, yeso y materia orgánica<br>Weddellita es más abundante<br>Algunas muestras sin whewellita   |
| Bonazzi et al. (1989)             | Baptisterio                      | Mármol  | Parma, Italia                      | s. XIII                 | Capas de oxalato y de yeso (costra negra). La capa de oxalato suele ser interna. Formada por weddellita y whewellita. La whewellita se encuentra en poca cantidad y solo en algunas muestras   |
| Bralia et al. (1989a)             | Fuente Gaia                      | Mármol  | Siena, Italia                      | s. XV                   | FT-IR: yeso, nitratos, silicatos, partículas de carbono y oxalatos (whewellita y weddellita)<br>Más abundante la weddellita<br>DRX: yeso, weddellita y whewellita<br>Más abundante la weddellita   |
| Caner y Boke (1989)               | Templo de Zeus                   | Mármol  | Euromos (área rural), Turquía      | C: s. II                | Whewellita, calcita, dolomita, yeso, cuarzo  |
|                                   | Templo de Augusto                | Mármol  | Ankara (área contaminada), Turquía | C: s I a.C-s I d. C     | Calcita, whewellita, weddellita y cuarzo   |
| Caponi y Codacci-Pisanelli (1989) | Catedral (pórtico de S. Martino) | Mármol  | Lucca, Italia                      | s. XV                   | Whewellita, weddellita<br><br>Yeso en un estrato superior al de los oxalatos   |
| Favali et al. (1989)              | Catedral y Baptisterio           | Caliza Arenisca   | Parma, Italia                      | Catedral: s. XI-XII     | Weddellita y calcita independientemente del litotipo sobre el que se encuentren  |



| Autor                         | Monumento   | Substrato  | Localidad  | Edad   | Mineralogía   |
|-------------------------------|---|--|--|--|---|
| Gratzu et al. (1989)          | Mausoleo de Halicarnaso                           | Mármol   | Calia, Turquía<br>Conservado en el Museo Británico | -350 a.C.<br>-Reutilizado para fortaleza: s. XVI | Whewellita y trazas de fosfato de una parte bruschita y de la otra apatito (carbonato-apatito).                                 |
| Kouzeli et al. (1989)         | Partenón  | Mármol   | Atenas, Grecia                                     |  | Oxalatos de calcio, aluminosilicatos, yeso y óxidos de hierro   |
| Lazzarini y Salvadori (1989)  | Catedral de S. Zeno                               | Mármol   | Verona, Italia                                     |  | Weddellita asociada a yeso, cuarzo y calcita  |
|                               | Iglesia de S. Zeno                                | -Mármol<br>-Puerta de bronce<br>(incluido en tabla 12)                         | Verona, Italia                                     |  | -Weddellita asociada a yeso, cuarzo y calcita<br>-Weddellita asociada a yeso y cuarzo (no se encuentra calcita sobre el bronce) |
| Pennini Alessandri (1989)     | Catedral  | Travertino   | S. Girolamo di Croati, Roma, Italia                | s. XVI   | Whewellita (no dice técnica empleada)   |
| Rossi Manaresi et al. (1989a) | Palacio Prosperi-Sacratì                          | Piedra de Verona (caliza) y caliza micrítica                                   | Ferrara, Italia                                    |  | Weddellita (poca), calcita, yeso, ocre rosa   |
|                               | Cortile di Palazzo Naselli-Crispi                 | Piedra de Istria (caliza)  |  |  | Weddellita y whewellita   |
|                               | Palacio de Arnolfo                                | Estuco aplicado sobre arenisca<br>(incluido en tabla 12)                       | S. Giovanni Valdarno (Arezzo, Italia)              |  | Whewellita (escasa cantidad) en un estuco de yeso con pigmentos añadidos  |
|                               | Estatua “dello Spani” en fachada de Palacio Ducal | Mármol   | Modena, Italia                                     |  | Yeso con cantidades discretas de weddellita   |
|                               | Basilica de S. Nicola                             | Calcarenita organógena<br>(incluido en tabla 12)                               | Tolentino (Macerata) Italia                        |  | Weddellita sobre la piedra y en otras zonas en un estrato de yeso.  |
|                               | Catedral  | Calcarenita organógena   | Matera, Italia                                     |  | Yeso, weddellita  |
|                               | Catedral  | Calcarenita llamada “pietra della Maiella”                                     | Vasto (Chieti), Italia                             |  | Whewellita: en algunas zonas<br>Sobre los pilares: whewellita (cantidades elevadas), calcita y trazas de yeso                   |
|                               | Área arqueológica                                 | Arenisca (piedra Serena), ladrillo, mármol, enlucido<br>(incluido en tabla 12) | Fiesole, Italia                                    |  | Especies de líquenes que en su interior contienen oxalatos. Cantidades bajas de whewellita y trazas de weddellita               |

| Autor                   | Monumento   | Substrato                                | Localidad                 | Edad                           | Mineralogía  |
|-------------------------|---|--|---------------------------|--------------------------------|--|
| Casoli y Mangia (1991)  | Baptisterio   | Piedra roja amonítica de Verona (caliza) | Parma, Italia             | s. XIII                        | Calcita, cuarzo, yeso, weddellita, y pequeñas cantidades de whewellita solo en algunas muestras. El difractograma de una "película" amarillenta y semitransparente muestra la predominancia o la exclusiva presencia de oxalato de calcio. El yeso pertenece a la costra negra   |
|                         | Esculturas policromadas en el baptisterio (profetas Isaías y David) | Calcarenita                              | Parma, Italia             |                                | Capa externa de yeso y cuarzo e interna de calcita y weddellita (DRX y FTIR)   |
| Del Monte (1991)        | Columna de Trajano  | Mármol                                   | Roma, Italia              |                                | Whewellita y weddellita asociados a la calcita del mármol y a yeso de contaminación atmosférica  |
| Alaimo y Montana (1993) | Claustro de la Catedral de Monreale                                 | Mármol                                   | Monreale, Italia          | s. XII                         | -Componentes principales: calcita, yeso, weddellita y whewellita<br>-Constituyentes menos comunes: dolomita, feldespato, cuarzo, minerales de la arcilla   |
|                         | Catedral de Palermo   | Mármol, travertino y calcarenita         | Palermo, Italia           | s. XII                         |  |
|                         | Iglesia S. Maria della Catena                                       | -Mármol<br>-Calcarenita                  | Palermo, Italia           | s. XV                          |  |
|                         | Edificio reciente   |  | Palermo, Italia           | s. XX (1964)                   | Yeso y oxalato (zona protegida de la lluvia)   |
| Añorbe et al. (1994)    | Distintos monumentos (sin especificar)                              | -Conglomerados<br>-Areniscas             | Zamora, España            |                                | Componentes comunes con el substrato: cuarzo, ópalo, caolinita y, trazas de esmectita y moscovita. Whewellita y weddellita (ésta en menor proporción) pequeñas cantidades de calcita y óxidos de hierro y algo de yeso (detectado por SEM, no por DRX debido probablemente a la escasa cantidad de yeso y límite de detección del equipo de DRX) |
|                         | Catedral (aparece en una fotografía)                                |  |                           |                                |  |
|                         | Iglesia de la Magdalena   |  |                           |                                |  |
| Fassina et al. (1994)   | Madonna dell'Orto   | Caliza de Istria                         | Venecia, Italia           | C: s. XIV-XV<br>R: s. XVIII-XX | Whewellita asociada a veces a fluorita (atribuye esta última a un tratamiento moderno), yeso   |
| Fassina et al. (1995)   | Pilares acritanos   | Mármol proconnesio                       | Venecia Italia            | C:<br>R: s. XIX                | Yeso (costra externa) y whewellita en una capa por debajo de la costra   |
|                         | Madonna dell'Orto   | Caliza de Istria                         | Venecia, Italia           | C: s. XIV-XV<br>R: s. XVIII-XX | Whewellita asociada a veces a fluorita (atribuye esta última a un tratamiento moderno), calcita y yeso   |
| Alaimo et al. (1996)    | Claustro de la Catedral   | Mármol                                   | Monreale, Sicilia, Italia | s. XII                         | Weddellita, Glushinskita (oxalato de magnesio dihidratado) e hidromagnesita. Dolomita, calcita, yeso, trazas de whewellita   |

| Autor                                | Monumento   | Substrato   | Localidad        | Edad                        | Mineralogía  |
|--------------------------------------|---|---|------------------|-----------------------------|--|
| Amadori y Amadori (1996)             | Palacio Ducal (Alessandro Sforza)   | -Mármol (Rosso di Verona)<br>-Caliza (Massiccio y Piedra de Istria)                                   | Pesaro, Italia   | C: s. XV<br>R: s. XVI, XVII | Oxalatos de calcio, calcita y yeso, a veces asociados a óxidos de Fe y cuarzo. Siempre es más abundante la weddellita. El yeso se atribuye por un lado a las capas hechas de yeso (enlucido) y por otro a la alteración de la superficie pétreas |
|                                      | Portada de la iglesia de S. Agostino  | -Mármol (Carrara, Proconnesio y Rosso di Verona)<br>-Caliza (Massiccio)<br>-Arenisca (Sant' Ippolito) |                  | s. XV                       |  |
|                                      | Portada de la iglesia de S. Francesco   | -Mármol (Proconnesio, Rosso di Verona)<br>-Travertino (Piobbico)                                      |                  | C: s. XIV<br>R: s. XVIII    |  |
| Appolonia et al. (1996b)             | Columna de la Loggia del Papa   | Mármol  | Siena, Italia    |                             | Calcita, weddellita, yeso y cuarzo   |
|                                      | Fachada lateral del Palacio Público   |   |                  |                             | Calcita, whewellita, yeso y cuarzo   |
|                                      | Bajorrelieve de la fuente Gaia (Jacopo della Quercia), actualmente en el Palacio Público de Siena |   |                  | s. XV                       | Calcita, weddellita (85%), whewellita (15%) yeso y cuarzo  |
|                                      | Fachada del Baptisterio de Siena  |   |                  |                             | Yeso, calcita, weddellita y trazas de humboldtina (oxalato de hierro: $\text{Fe}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )   |
| Beloyannis y Mirtsou (1996)          | Arco de Galerius  | Mármol  | Salónica, Grecia | s. IV d.C.                  | Calcita y whewellita   |
| Berlucchi y Ginanni Corradini (1996) | Fachada de Santa Maria in Vallicella  | Travertino  | Roma, Italia     |                             | Calcita, oxalatos de calcio y silicatos (detectado con FT-IR)  |
|                                      | Palacio del Senado, escaleras de Miguel Ángel (plaza de Campidoglio)                              | Travertino  |                  |                             | Calcita, oxalatos de calcio, silicatos y yeso (detectado con FT-IR)  |
|                                      | Portales Palazzo  | Mármol  |                  |                             | Oxalato de calcio y silicatos (detectado con FT-IR)  |
| Biscontin et al. (1996)              | Iglesia de Santa Maria Formosa  | Caliza (Piedra de Istria)   | Venecia, Italia  |                             | Calcita, yeso, oxalatos de calcio y nitratos (FTIR)  |

| Autor                     | Monumento   | Substrato   | Localidad      | Edad   | Mineralogía  |
|---------------------------|---|---|----------------|--|--|
| Bouzas-Abad et al. (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro)   |   | Burgos, España | C: s. XI<br>Incendio: 1384<br>Reparaciones: finales del siglo XVI<br>R: s. XIX y XX  | Oxalatos de calcio y "tierras"   |
| Burrigato et al. (1996)   | Templo "Rotondo"  | Mármol  | Roma, Italia   | Construido en tiempo de la República.<br>En una fecha posterior desconocida el espacio entre las columnas se cerró y se convirtió en una iglesia cristiana | El principal componente es la whewellita, con algo de yeso, en las orientaciones E, S y O. En la orientación N, desde donde no bate la lluvia en Roma, el componente principal es la weddellita. En la parte interna de las columnas debajo de la costra negra lo que hay es weddellita. Por tanto las zonas no expuestas a la lluvia, parte interna de las columnas y zona norte, tienen weddellita.  |
| Bruni et al. (1996)       | Fachada de la iglesia de S. Paolo Converso  | -Mármol (Carrara)<br>-Caliza (Saltrio)<br>-Caliza negra<br>-Piedra verde de Oira<br>-Granito Baveno<br>-Estuco (yeso)<br>(Incluido en tabla 12) | Milán, Italia  | Iglesia (s. XVI).<br>Fachada (s. XVII)   | Utilizan espectroscopía micro-FTIR de reflectancia especular e infrarrojos de transmisión. También utilizan DRX.<br>-Sobre mármol: weddellita, yeso y calcita, con DRX detectan algo de cuarzo<br>-Sobre caliza de Saltrio: weddellita y silicatos<br>-Sobre caliza negra: weddellita y cuarzo<br>-Sobre Piedra verde de Oira: weddellita y silicatos procedentes de la piedra.<br>-Granito Baveno: weddellita y silicatos<br>-Estuco (de yeso): weddellita y silicatos, a parte del yeso (aquí no hay DRX). |
| Casarino et al. (1996)    | Edificios del centro de Genova. Estudia 10 muestras. En resultados no se especifica en cuales hay oxalatos y en cuales no, sólo pone de ejemplo una de ellas que dicen tener la secuencia más completa. |   | Genova, Italia | Época medieval y del renacimiento  | Whewellita, weddellita, calcita, magnesita, cuarzo, feldespato, yeso, pigmentos de rutilo y titanio  |

| Autor                        | Monumento                           | Substrato   | Localidad         | Edad  | Mineralogía  |
|------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------|---|--|
| Chiari et al. (1996b)        | Baptisterio                         |   | Parma, Italia     | s. XIII   | Yeso y weddellita  |
| Fassina et al. (1996)        | Iglesia S. Zulian (fachada)         |   | Venecia, Italia   |   | Oxalato, yeso, calcita<br>En algunas muestras: cuarzo, feldespato y dolomita   |
|                              | Iglesia de la Madonna dell'Orto     | -Caliza (piedra de Istria)<br>-Mármol (rojo de Verona y sacaroideo) |                   |   | Whewellita, yeso, calcita, fluorita  |
|                              | Iglesia Santa Maria del Giglio      | -Caliza (piedra de Istria)<br>-Mármol (Carrara)                     |                   |   | Yeso con weddellita y whewellita   |
| Garcia-Valles et al. (1996a) | Catedral                            | -Mármol<br>-Caliza  | Tarragona, España |   | Encuentran la misma serie en todos los monumentos: capas compuestas de fuera hacia dentro por la roca, una capa anaranjada en la que se encuentra calcita, oxalatos (whewellita y weddellita) y fosfatos de calcio a la que llaman simplemente capa calcítica, una capa externa, marrón o marrón oscura, compuesta fundamentalmente por yeso y otra capa más externa compuesta fundamentalmente por pequeños cristales de calcita donde se ha llegado a encontrar algo de dolomita o de oxalatos |
|                              | Seo de Urgel                        | -Granito  | Urgel, España     |   |  |
|                              | Monasterio de San Cugat             | -Caliza<br>-Arenisca  | San Cugat, España |   |  |
|                              | Castillo de Montgri                 | -Caliza   | Montgri, Italia   |   |  |
|                              | Iglesia de Randazzo                 | -Basalto  | Randazzo, Italia  |   |  |
|                              | Torre de Pisa                       | -Mármol<br>-Caliza  | Pisa, Italia      |   |  |
| Garcia-Vallés et al. (1996b) | Iglesia de Santa María de Montblanc | Arenisca  | Tarragona, España | s. IX(1352)-s. XVI (1528)<br>Fachada estudiada: s. XVII (1673-1688) | Calcita, oxalatos de calcio (weddellita y whewellita) y fosfato de calcio (normalmente hidroxiapatito)   |

| Autor                        | Monumento  | Substrato                    | Localidad              | Edad  | Mineralogía  |
|------------------------------|--|------------------------------|------------------------|---|--|
| Kouzeli y Tolias (1996)      | Templo de Zeus Olímpico                                    | Mármol pentélico             | Atenas, Grecia         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cimientos dóricos (fase clásica)</li> <li>-Columnas corintias erigidas (fase helenística o romana)</li> <li>-Columna corintia en el suelo, superficie externa.</li> <li>-Columna corintia en el suelo, superficie encarando los "spondyls".</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Hidroxiapatito, silicato de calcio (<math>\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7</math>), cuarzo y calcita. No oxalatos</li> <li>-Hidroxiapatito, cuarzo y calcita. No oxalatos</li> <li>-Hidroxiapatito, whewellita, cuarzo, dolomita y calcita</li> <li>-Hidroxiapatito, whewellita, cuarzo y calcita</li> </ul>   |
|                              | Ceramicos: Dipylon   | Mármol pentélico             | Atenas, Grecia         | Superficies del Dipylon (construido en tiempos del emperador romano Adriano)  | Hidroxiapatito y calcita (no oxalatos)   |
|                              | Sitio arqueológico, columna de la "Stoa" de los atenienses | Mármol                       | Delphi, Grecia         | Excavado a partir del s. XIX  | Hidroxiapatito, cuarzo, calcita (no oxalatos)  |
|                              | Iglesia de S. Teodoro                                      | -Mármol pentélico<br>-Caliza | Atenas, Grecia         | s. XII  | Hidroxiapatito, whewellita, cuarzo y calcita.  |
| Navarro-Gascón et al. (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro)            | Dolomía                      | Silos (Burgos), España | <ul style="list-style-type: none"> <li>-C: s. XII-XIII</li> <li>-Incendio: 1384</li> <li>-Referencias de obras en el claustro: s. XVI y XVII</li> <li>-Restauraciones en el claustro: años 1929, 1945, 1957 y 1959.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Policromías: encuentra fosfato de calcio en algunos estratos de las policromías (por medio de FTIR y SEM-EDS)</li> <li>-Pátinas: oxalatos de calcio, filosilicatos, dolomita y ocasionalmente yeso (FTIR y DRX). El yeso es interpretado como ajeno a la pátina (restos de moldes o depósito ambiental)</li> <li>El componente más habitual es la weddellita mientras que la whewellita solo aparece de forma esporádica.</li> </ul> |

| Autor   | Monumento   | Substrato                      | Localidad                       | Edad         | Mineralogía   |
|---|---|--------------------------------|---------------------------------|--------------|---|
| Pavía Santamaría et al. (1996)                                | Iglesia de San Esteban                              | Arenisca calcárea              | Abalos (La Rioja), España       | s. XVI-XVIII | Calcita, cuarzo, feldespato, minerales de la arcilla, dolomita, trazas de hematites, trazas de sulfatos y trazas de whewellita y weddellita |
|   | Monasterio Nuestra Señora de la Piedad              | -Arenisca calcárea<br>-Caliza  | Casalarreina (La Rioja), España | s. XVI       | Calcita, cuarzo, feldespato, minerales de la arcilla, dolomita, trazas de hematites, trazas de sulfatos y trazas de whewellita y weddellita |
|   | Iglesia de San Bartolomé                            |                                | Logroño, España                 | s. XIII      | Calcita, cuarzo, feldespato, trazas de hematites, trazas de sulfatos y trazas de whewellita y weddellita                                    |
| Pennini Alessandri (1996)                                     | Templo de Adriano                                   | Mármol proconnesio             | Roma, Italia                    | s. II        | Oxalatos  |
|   | Arco de Tito  | Mármoles pentélico y lunese    |                                 | s. I d.C.    | Fosfato de calcio y whewellita  |
|   | Iglesia San Girolamo dei Croati                     | Travertino y mármol de spoglio |                                 | s. XVI       | Oxalato   |
| Quaresima y Di Giuseppe (1996)<br><br>Quaresima et al. (1996) | Portada de la Basílica S.M. Maggiore di Collemaggio | Caliza                         | L'Áquila, Italia                |              | Weddellita, calcita, yeso y cuarzo  |
|   | Portal de la iglesia de St. Cesidio                 | Caliza                         | Trasacco, Italia                |              | Whewellita, calcita y yeso  |
|   | Portal de la iglesia de S.M. Maggiore               | Arenisca                       | Guardiagrele, Italia            |              | Weddellita, calcita y yeso  |
|   | Pared de casa particular                            |                                | Civitella Alfedena, Italia      |              | Weddellita, calcita, yeso y cuarzo  |
|   | Iglesia principal                                   | Caliza                         | San Pio delle Camere, Italia    |              | Weddellita, whewellita, calcita y cuarzo  |
|   | Arco de entrada a la villa                          | Caliza                         | Castel del Monte, Italia        |              | Weddellita, calcita y cuarzo  |
|   | Fachada lateral de la iglesia principal             |                                | Calascio, Italia                |              | Weddellita, calcita y cuarzo  |
|   | Fachada cubierta con hollín                         | Caliza                         | Castelvecchio Calvisio, Italia  |              | Weddellita, whewellita, calcita y cuarzo  |
|   | Fachada situada en frente de la anterior            | Caliza                         | Castelvecchio Calvisio, Italia  |              | Weddellita, whewellita, calcita y cuarzo  |
|   | Única pared negra de la villa                       | Caliza                         | Carapelle, Italia               |              | Weddellita, calcita, yeso y cuarzo  |
|   | Pared de casa particular                            | Caliza                         | Barisciano, Italia              |              | Weddellita, calcita y cuarzo.   |

| Autor                       | Monumento                                     | Substrato  | Localidad         | Edad  | Mineralogía  |
|-----------------------------|---|--|-------------------|---|--|
| Salvadori y Realini (1996)  | Puente de la Madonna dell'Orto                | Caliza (piedra de Istria)  | Venecia, Italia   |   | Apatito y calcita (no oxalatos)  |
|                             | Iglesia de la Madonna dell'Orto               |  |                   |   | Apatito, whewellita, calcita, yeso y cuarzo  |
|                             | Edificio. Cannaregio 3552                     |  |                   |   | Apatito, whewellita, calcita y cuarzo  |
|                             | Hospital Fatebenefratelli                     |  |                   |   | Apatito, weddellita, calcita y yeso  |
|                             | Iglesia S. Alvise                             |  |                   |   | Apatito, whewellita, calcita, yeso y cuarzo  |
|                             | Cabeza del pozo del Campo dei Mori            |  |                   |   | Apatito, whewellita, weddellita, calcita y cuarzo  |
|                             | Fondamenta dell'Abbazia                       |  |                   |   | Apatito, whewellita, weddellita, calcita, yeso y cuarzo  |
|                             | Escuela S. Maria in Valverde                  |  |                   |   | Apatito, whewellita y calcita  |
|                             | Hospital de SS. Giovanni e Paolo              |  |                   |   | Apatito, whewellita, calcita y cuarzo  |
|                             | Edificio Cannaregio 3538                      |  |                   |   | Apatito, whewellita, weddellita y calcita  |
|                             | Edificio Cannaregio 3540                      |  |                   |   | Apatito, weddellita, calcita y yeso  |
| Blázquez et al. (1997)      | Seo de Urgel                                  | Granito  | Urgel, España     | s. XII  | Calcita, weddellita, whewellita, apatito, yeso, minerales de la arcilla  |
| Garcia-Vallès et al. (1997) | Catedral                                      | -Caliza Lisós<br>-Caliza dolomítica Saldó<br>-Calcarenita<br>-Mármol | Tarragona, España | s. XIII (claustro y puertas laterales), el resto gótico                 | Calcita, weddellita, hidroxiapatito, cuarzo, filosilicatos e hidróxidos de hierro. Puntualmente yeso y halita. |
| Alberti et al. (2000)       | Portal y ventana monumental de Castelmanniace | -Caliza (piedra Giuggiulena)<br>-Mármoles de Italia y Grecia         | Siracusa, Italia  | C: s. XIII, Modificado: s. XVII (ocupación española)<br>R: s. XX (1997) | Calcita, dolomita, cuarzo, yeso y whewellita   |



| Autor   | Monumento                               | Substrato  | Localidad                     | Edad                                 | Mineralogía  |
|---|---|--|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| Alessandrini et al. (2000). Extendido en Alessandrini et al. (2002) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos | Piedra de Istria                                 | Venecia, Italia               |                                      | Con FT-IR:<br>-Costra negra gruesa: yeso y oxalatos de calcio<br>-Capas delgadas negras: oxalato de calcio<br>-Películas marrón amarillentas: yeso, calcita, oxalatos de calcio, silicatos y partículas depositadas debido al polvo atmosférico (cuarzo, óxidos de hierro, partículas de carbono)<br>-Películas delgadas (rosa): oxalatos y trazas de silicatos  |
| Alvarez de Buergo et al. (2000, 2002)                               | Palacio de Nuevo Baztán                 | Caliza   | Nuevo Baztán (Madrid), España | s. XVIII                             | Con DRX: calcita, yeso, cuarzo, feldespato potásico, trazas de fosfato de calcio y de óxidos e hidróxidos de hierro<br>Con FT-IR: calcita, yeso, silicatos, trazas de whewellita   |
| Fassina (2000)  | Santa Maria del Giglio                  | -Caliza (piedra de Istria)<br>-Mármol de Carrara | Venecia, Italia               | s. XVII                              | -Piedra de Istria, película marrón-grisácea con oxalatos (capa gris) y fluorapatito (procedente de excrementos de palomas o de un tratamiento aplicado como consolidante)<br>-Mármol de Carrara, capa de debajo de la costra negra: whewellita y weddellita  |
| Previde Massara y Perego (2000)                                     | Fachada de San Pedro                    | Travertino                                       | Ciudad del Vaticano           | R: 1985-1986, no se efectuó limpieza | -Pátina ocre amarillenta: yeso (de la costra exterior), calcita (del travertino), weddellita y whewellita. La weddellita aparece en mayor proporción y en más muestras<br>-Pátina roja: principal componente oxalato de Ca pero el contenido en yeso y óxidos de Fe es mayor que en la pátina anterior<br>-Pátina verde: yeso como principal componente, con algo de oxalato de calcio y celadonita (arcilla propia de las tierras verdes) |
| Sabatini et al. (2000)  | Hoja de acanto de la Loggia del Papa    | Mármol   | Siena, Italia                 |                                      | Weddellita, ocre de hierro y carbono   |
|   | Portal del Baptisterio                  | Mármol   |                               |                                      | Weddellita y óxidos de hierro y carbono  |
|   | Cornisa de la "Capella di Piazza"       | Mármol   |                               |                                      | Oxalato de calcio  |
|   | Palacio Público                         | Caliza cavernosa                                 |                               |                                      | Weddellita, whewellita, óxidos de hierro y carbono   |
|   | Baptisterio                             | Caliza rojo ammonítico                           |                               |                                      | Weddellita y óxidos de hierro (humboldita)   |

| Autor   | Monumento                               | Substrato                                     | Localidad                       | Edad                            | Mineralogía  |
|---|---|---|---------------------------------|---------------------------------|--|
| Zagari et al. (2000)  | Torre de Loches                         | Toba blanca, cretácico de la cuenca de París. | Loches (Touraine) Francia       | C: s. XI<br>R: s. XVIII y XX    | Weddellita, yeso y halita  |
| Torraca (2001)  | Fachada de San Pedro                    | Travertino                                    | Ciudad del Vaticano             | Descubiertas en la restauración | Oxalato de calcio  |
| Alessandrini et al. (2002). Resumen en Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos | Piedra de Istria                              | Venecia, Italia                 |                                 | Con FT-IR:<br>-Costra negra: yeso y oxalatos de calcio<br>-Película amarilla: yeso, calcita, oxalatos de calcio<br>-Películas (rosa): whewellita y trazas de silicatos   |
| Argemí et al. (2002)  | Arco de Berá                            | Biocalcarenita                                | Roda de Berà, Tarragona, España | C: s. I<br>R: s. XVIII-s. XX    | -Calcita, whewellita, weddellita, material orgánico amorfo, algo de yeso y algo de cuarzo irregularmente distribuido.<br><br>-Weddellita   |
|   | Acueducto de Tarragona                  |   | Tarragona, España               |                                 |  |
| Colombini et al. (2002)   | Dos iglesias                            | Mármol S. Giuliano                            | Pisa, Italia                    | s. XII y XIV                    | Whewellita, weddellita, yeso, nitratos y silicatos (estudiado con DRX y FT-IR)   |
| Colombo et al. (2002)   | Fuente de Néptuno                       | Rojo amonítico de Verona                      | Trento, Italia                  |                                 | -Pátina gris: no oxalatos, ni fosfatos<br>-Pátina blanca: calcita, oxalato de calcio y resina acrílica, aplicada como hidrorrepelente.   |
| Valls del Barrio et al. (2002)                                    | Catedral (pórticos)                     | Dolomita                                      | Lérida, España                  | s. XIII y XV                    | -Dolomita, calcita, weddellita, cuarzo y óxidos de Fe  |
| Alvarez de Buergo y Fort González (2003)                          | Palacio de Nuevo Baztán                 | Caliza  | Nuevo Baztán (Madrid), España   | s. XVIII                        | Con DRX: calcita, yeso, cuarzo, feldespato potásico, oxalato de calcio, fosfato de calcio, óxidos e hidróxidos de hierro y minerales de la arcilla<br>Con FT-IR: yeso, silicatos (cuarzo y minerales de la arcilla), whewellita y weddellita |
| IPHE (2003)   | Museo de Santa Cruz                     | Dolomita                                      | Toledo, España                  |                                 | Oxalatos   |
| Polikreti y Maniatis (2003)                                       | “stoa” este del Propylaea (Acropolis)   | Mármol  | Atenas, Grecia                  |                                 | Calcita, anquerita, hidroxiapatito y cuarzo (no oxalatos)  |
| Moropoulou et al. (2003)  | Monasterio de San Francisco             |   | Quito, Ecuador                  | s. XVI                          | Yeso y fosfatos.   |

| Autor   | Monumento   | Substrato              | Localidad       | Edad   | Mineralogía  |
|---|---|------------------------|-----------------|--|--|
| Álvarez de Buergo et al. (2004)                   | Monasterio de Uclés                                       | Dolomía                | Uclés, España   |  | Weddellita, whewellita, dolomita, calcita, cuarzo y minerales de la arcilla (montmorillonita férrica)  |
| Rampazzi et al. (2004)                            | Iglesia de San Pierino                                    | Mármol de San Giuliano | Pisa, Italia    | s. XII   | FTIR: yeso, whewellita, weddellita, nitratos, silicatos, calcita (ocasionalmente)  |
|   | Iglesia de San Frediano                                   |                        |                 |  | FTIR: yeso, whewellita, weddellita, nitratos, silicatos, calcita (ocasionalmente)  |
|   | Iglesia de "San Michele in Foro"                          |                        | Lucca, Italia   |  | FTIR: whewellita, calcita, carbonato-apatito, nitratos y sustancias orgánicas no identificadas   |
|   | Iglesia de San Frediano                                   |                        |                 |  | FTIR: whewellita, calcita, carbonato-apatito, nitratos y sustancias orgánicas no identificadas   |
| Cortázar García de Salazar y Pardo San Gil (2005) | Pórtico de la catedral de Santa María                     |                        | Vitoria, España | s. XIV<br>-Intervenciones históricas parten del s. XVI<br>-Refino: 1883<br>-Rascados y cepillado generalizado: 1961-1967 | Monocromías de calcita o yeso con diferentes cargas, tierras y oxalatos  |
| Maravelaki-Kalaitzaki (2005)                      | Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón |                        | Atenas, Grecia  |  | FT-IR: whewellita, weddellita, hidroxiapatito, cuarzo, caolinita, hematites y puntualmente yeso. Con DRX confirman la existencia de whewellita, calcita, hidroxiapatito y cuarzo. Argumenta que el yeso no se identifica con DRX porque se encuentra en muy poca cantidad. |
|   | Paredes del Erechtem                                      |                        | Atenas, Grecia  |  | FT-IR y DRX : calcita, hidroxiapatito y cuarzo. Con solo FT-IR: weddellita, whewellita, caolinita, yeso y cerusita   |

| Autor                    | Monumento                             | Substrato   | Localidad                      | Edad  | Mineralogía  |
|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------|---|--|
| Martín-Gil et al. (2005) | Catedral de Salisbury (Portada Oeste) | -Caliza (Tisbury y Chilmark)<br>-Mármol (Purbeck)<br>-Piedras de Clipsham (caliza), de Ham Hill (arenisca) y de Brownstone (arenisca) | Salisbury, Reino Unido         | C: s. XIII<br>R: s. XX (años 90)<br>s. XXI (hasta el 2003, seguro, año en que se toman las muestras para este artículo) | FTIR: fosfatos, sulfatos, carbonatos, oxalatos<br>DRX: dolomita, hidroxiapatito y yeso<br>Análisis químico: oxalatos (no distinguen bien entre weddellita y whewellita).   |
| Realini et al. (2005)    | Certosa de Pavia                      |   | Pavia, Italia                  |   | Llegan a la conclusión que la pátina que habían estudiado en la Certosa de Pavia en 1983 presenta las mismas características en el año 2003. Es decir formada por whewellita y weddellita, yeso y silicatos (detectado con FTIR) |
| Pavía y Caro (2006)      | Casa histórica                        | Granito   | Valladolid, España             | s. XIV-XIX  | Calcita, trazas de sulfato (yeso o anhidrita), trazas de whewellita  |
|                          |                                       | Dolomía   |                                |   | Calcita, cuarzo, trazas de sulfato (yeso o anhidrita), trazas de whewellita  |
|                          | Iglesia de San Bartolomé              | Arenisca  | Logroño, La Rioja, España      | s. XIII   | Calcita, cuarzo, feldespato, minerales de la arcilla, dolomita, trazas de sulfato (yeso o anhidrita), trazas de hematites, trazas de whewellita y trazas de weddellita   |
|                          | Iglesia de Abalos                     | Arenisca  | Abalos, La Rioja, España       | s. XVI  | Calcita, cuarzo, trazas de feldespato, minerales de la arcilla, dolomita, trazas de sulfato (yeso o anhidrita), trazas hematites, trazas de whewellita y trazas de weddellita  |
|                          | Monasterio de La Piedad               | Caliza  | Casalarreina, La Rioja, España | s. XVI  | Caliza, trazas de cuarzo, trazas de sulfato (yeso o anhidrita), trazas de whewellita y weddellita  |
|                          | Castillo Athlumney                    | Caliza  | Condado de Meath, Irlanda      | s. XV   | Calcita, cuarzo, cloroapatito, rodocrosita y whewellita  |
|                          | “St John’s Priory”                    | Arenisca  |                                | s. XV   | Calcita, cuarzo, trazas de minerales de la arcilla, trazas de whewellita y trazas de weddellita  |
|                          | Catedral de San Pedro y San Pablo     | Arenisca  |                                | s. XV   | Calcita, cuarzo, trazas de minerales de la arcilla, trazas de whewellita y trazas de weddellita  |

| Autor                    | Monumento  | Substrato   | Localidad                    | Edad                      | Mineralogía  |
|--------------------------|--|-------------|------------------------------|---------------------------|--|
| Ricci et al. (2006)      | <i>"Deposizione dalla Croce"</i> de Benedetto Antelami (Catedral de Parma) | Mármol      | Parma, Italia                | s. XIII                   | Whewellita, silicatos y sulfatos, además de componentes lipídicos y proteináceos (FT-IR portátil)      |
|                          | David de Miguel Ángel (Galleria dell'Accademia)                            | Mármol      | Florenia, Italia             | s. XVI                    | Whewellita, sulfatos y residuos de cera de abeja (FT-IR portátil)                                      |
| Cappitelli et al. (2007) | Catedral de Milán  | Mármol      | Milán, Italia                |                           | Weddellita, whewellita, yeso, pequeñas cantidades de calcita y trazas de componenets orgánicos (FT-IR) |
| Liu y Zhang (2007)       | Templo de Lingyin (torre doble)  |             | Hangzhou, China              |                           | Whewellita   |
| Barone et al. (2008)     | Catedral de S. Giorgio   | Calcarenita | Ragusa Ibla, Sicilia, Italia | Época barroca             | Calcita, yeso y whewellita   |
| Benzzi et al. (2008)     | Puerta de Bab Agnaou   | Esquistos   | Marraquech, Marruecos        | C: s. XII<br>R.1930, 1960 | Cuarzo, calcita, moscovita, clorita, yeso, hematites y whewellita                                      |

| Autor                      | Monumento   | Substrato                   | Localidad          | Edad   | Mineralogía   |
|----------------------------|---|-----------------------------|--------------------|--|---|
| Calia et al. (2008)        | Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo                |                             | Lecce, Italia      | s. XII   | FT-IR: whewellita, silicatos, yeso y calcita  |
|                            | Iglesia de Santa Teresa                           |                             | Lecce, Italia      | s. XVII  | FT-IR: whewellita, silicatos, yeso y calcita  |
|                            | Iglesia de San Giorgio                            |                             | Melpignano, Italia | s. XVIII   | FT-IR: whewellita, silicatos, yeso y calcita<br>μATR: whewellita y fosfatos de calcio   |
| Campos-Suñol et al. (2008) | Iglesia de San Pablo, fachadas sur, norte y oeste | Calcarenita (piedra dorada) | Úbeda, Jaen        | s. XIII: fachada oeste<br>s. XV: fachada norte<br>s. XVI: decoración de la fachada sur | DRX: calcita, cuarzo, trazas de dolomita y feldespato (comunes al substrato). Yeso y otras sales probablemente de costras negras. Weddellita, whewellita, fosfatos y óxidos de hierro casi inapreciables.<br><br>Raman: calcita, dolomita, cuarzo, yeso, apatito (hidroxiapatito), whewellita y weddellita, siendo whewellita la más común.<br><br>FTIR (modo ATR): carbonatos, silicatos, calcita (común al substrato), whewellita, weddellita, yeso y apatito |
|                            | Iglesia de San Isidoro, fachada Sur               |                             |                    | s. XIII<br>s. XVI: fachadas norte y sur  |   |
| Ruggeri (2008)             | Fuente Gaia                                       | Mármol                      | Siena, Italia      | s. XV  | DRX: whewellita y weddellita  |

| Autor                    | Monumento  | Substrato   | Localidad       | Edad  | Mineralogía   |
|--------------------------|--|---|-----------------|---|---|
| Sansonetti et al. (2008) | Capas pictóricas de un altorrelieve dedicado a San Siro, iglesia de los Santos Gervasio y Protasio. Aunque ahora se encuentra en una capilla estuvo en un principio en la portada de la iglesia. | Caliza  | Pavia, Italia   | Descubierta tras retirar una lechada de cal utilizada, posiblemente, para igualar el relieve con elementos de la fachada donde estuvo hasta 1861. | Weddellita  |
| Cardell et al. (2009)    | Recubrimiento de una pared de la muralla del Albaicín.   |   | Granada, España | s. XIV  | DRX: calcita y cuarzo<br>FT-IR: Hidroxiapatito, atribuido a huesos calcinados   |
| Droghini et al. (2009)   | Catedral de Siena  | -Mármol<br>-Caliza rojo ammonítico<br>-Serpentina | Siena, Italia   | C: s. XIV-XVII<br>R: s. XVIII-s. XX   | -Sobre mármol:<br>Muestras G1, G2 y GE: whewellita, cuarzo y algo de feldespato y trazas de minerales de la arcilla.<br>Debajo de G1 hay una capa de calcita y debajo de GE de yeso<br>-Sobre caliza: muestras R1, R2 y R3:<br>R1: whewellita y ocre<br>R2: calcita, yeso y weddellita (en poca cantidad)<br>R3: whewellita y ocre<br>-Sobre serpentina: whewellita |
| Calia et al. (2011)      | Catedral de Altamura   |   | Bari, Italia    |   | FTIR: minerales de la arcilla, whewellita, calcita<br>DRX muestra 3AC: clorita, esmectita, caolinita y minerales del grupo de las micas. En el texto no lo señala pero en el difractograma identifica illita.<br>También hay yeso en el exterior.   |
|                          | Iglesia de Santa Elisabetta, rosetón y fachada   |   | Lecce, Italia   |   | FTIR: minerales de la arcilla, oxalatos (sin precisar cual), calcita  |
|                          | Iglesia de Santi Nicolò e Cataldo  | Piedra de Lecce                                   | Lecce, Italia   |   | FTIR: minerales de la arcilla.<br>DRX: caolinita, esmectita y minerales del grupo de las micas. En el texto no lo señala pero en el difractograma identifica illita, clorita, yeso y weddellita.  |
|                          | Iglesia de San Giorgio en Melpignano   |   | Lecce, Italia   |   | Yeso, fosfatos, oxalatos, minerales de la arcilla y calcita.<br>También hay yeso en el exterior.  |

| Autor                   | Monumento   | Substrato          | Localidad                       | Edad                           | Mineralogía   |
|-------------------------|---|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|---|
| García de Miguel (2011) | Iglesia de Santa María  | Caliza de Hontoria | Aranda de Duero, Burgos, España | R: s. XIX (1880), s. XX (1902) | No indica técnica: yeso, oxalatos, tierras y negro de carbón  |
|                         | Iglesia de San Pablo  |                    | Valladoilid, España             | C: s. XVI<br>R: s. XX (1980)   | Oxalatos  |
| Parra Crego (2011)      | -Iglesia de Montesión   |                    | Palma de Mallorca, España       | s. XVII-XVIII                  | -Capa 1, interior (pañes lisos de la portada): calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de Fe, fosfato de calcio y whewellita<br>-Capa 2, interior (relieves): calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de hierro, fosfato de calcio y whewellita<br>Capa exterior (capa 3 o costra de yeso): calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de hierro y wheddellita  |
|                         | -Catedral de Mallorca   |                    |                                 | s. XIII-XIX                    | Secuencia representativa de una de las muestras:<br>Capa 1: calcita, yeso, cuarzo, arcillas, óxidos de Fe, fosfato de calcio, cloruros, dolomita y weddellita<br>Capa 2: calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de Fe, cloruros, dolomita y weddellita<br>Capa 3: calcita, yeso, cuarzo, arcillas, cloruros y weddellita  |
|                         | -Palacio de la Almudaina.<br>Capilla de Sta. Aina.<br>Tímpano |                    |                                 | s. XIV                         | Azul del manto de la virgen:<br>Capa 1, de color azul: carbonato de cobre, clorocarbonato de cobre, calcita, cuarzo y arcillas, dolomita, weddellita<br>Capa 2, de color gris: calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de Fe, cloruros, dolomita y weddellita<br>Capa 3, de color gris oscuro: calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de Fe, cloruros, dolomita, weddellita  |
|                         | -Fachada del Convento de Santa Teresa                         |                    |                                 | s. XVII                        | Muestra que representa el promedio.<br>Capa 1 (capa inferior: calcita, yeso, cuarzo, arcillas, óxidos de hierro, fosfato de calcio, cloruros, dolomita, weddellita<br>Capa 2: calcita, yeso, cuarzo y arcillas, óxidos de hierro, cloruros, dolomita, oxalatos de calcio<br>Capa 3 zona inferior: calcita, yeso, cuarzo, arcillas, dolomita y weddellita<br>Capa 3 zona superior: calcita, yeso, cuarzo, arcillas, óxidos de hierro y wheddellita |





# **ANEXO II**

**Relación de descripciones  
microscópicas llevadas a cabo por los  
autores no citados expresamente en el  
apartado 3.4**



**Relación de descripciones microscópicas llevadas a cabo por los autores no citados expresamente en el subcapítulo 3.3.**

| Autor                       | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica  |
|-----------------------------|---|--|
| Del Monte y Sabbioni (1983) | Microscopía óptica<br>Pátina de apenas 25 µm en la que según los autores se pueden observar restos de la presencia de microorganismos.  | SEM<br>Analizan fragmentos de la pátina y muestran imágenes, con un campo de visión de 10x10 µm a 30x30 µm, en las que observan la presencia de cristales de weddellita de menos de 5 µm con simetría monoclinica.   |
| Alessandrini et al. (1988)  | Microscopía de luz reflejada<br>No en todas las muestras combinan la microscopía óptica con SEM. Primer grupo estudiado (donde hay oxalatos):<br>Espesor entre 20 µm y 50 µm. Contacto neta con el sustrato sin que se produzca penetración en el mismo. La textura varía de criptocristalina a amorfa. A veces se distinguen pigmentos de Fe de granulometría muy fina. En algunos puntos la adhesión no es muy grande.  | SEM con fluorescencia de rayos X (espectrómetro de rayos X):<br>Presencia de los siguientes elementos en orden de abundancia: Ca, Si, Fe, S, Al, P, K y trazas de Mg y Ti.<br>En todas las capas de las muestras coexisten Ca, Si, Fe y Al mientras que el S se encuentra solo en la parte externa. Como consecuencia de los resultados plantean que se han producido dos eventos en el tiempo el primero correspondiente con la capa de oxalatos y el segundo con una capa de sílice amorfa.  |
| Alessandrini et al. (1989b) | Microscopía de luz reflejada.<br><b>Catedral de Parma (arenisca):</b> espesor entre 50-200 µm, separación con el sustrato no distinguible, discontinua.<br><b>Catedral de Muso (mármol):</b> espesor entre 30-70 µm, separación neta con el sustrato, continua.<br><b>Templo de Castori, Roma (mármol de Carrara):</b> espesor entre 40-70 µm, separación neta con el sustrato, continua, en las zonas de mayor espesor se encuentran de 2 a 3 estratos<br>Describen otro tipo de pátina como: totalmente separada del sustrato, compacta y homogénea y de espesor muy sutil.<br><b>Iglesia S. Maria dei Miracoli, Brescia (piedra de Botticini):</b> espesor entre 60-100 µm, separación neta, continua.<br>Describen otro tipo de pátina como: espesor entre 20-40 µm, línea de separación difícilmente distinguible dado el estado precario de conservación del sustrato lapídeo.<br><b>Catedral de Cagliari (caliza):</b> separación neta, continua. Distinguen dos estratos. El interno (50-100 µm) es homogéneo y presenta fracturas perpendiculares al sustrato, el externo (100 µm) es muy irregular y giboso.<br><b>Foro del templo de Saturno, Roma (granito):</b> espesor muy variable (40-100µm), marcada línea de separación con el sustrato, superficie externa gibosa. Distinguen dos estratos, el interno (30-80 µm) compacto y homogéneo y el externo (10-25 µm) granular. | SEM-EDS De las muestras estudiadas presentan dos únicas imágenes de SEM con los mapas de distribución de Ca y Si. Observan que no es distinguible la separación entre pátina y sustrato. Los resultados obtenidos mediante SEM corroboran la descripción obtenida mediante luz reflejada. Además encuentran S en todas las muestras examinadas sin evidenciar una localización común. Detectan también la presencia de Si, Fe, Al, K, Fe y P. En relación al Si indican que no procede del sustrato ya que también se encuentra en muestras donde el sustrato es calcáreo. |

| Autor                       | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |
|-----------------------------|---|---|
| Alessandrini et al. (1989a) | <p>Microscopio de luz reflejada:</p> <p><b>Sobre caliza organógena “piedraforte” :</b></p> <p>Película muy irregular, espesor variable (0,04 mm-015 mm) y que replica de la superficie del sustrato.</p> <p><b>Sobre elementos marmóreos:</b></p> <p>Espesor uniforme (0,07-0,1 mm)</p> <p>Sobre la pátina se deposita un estrato de yeso.</p> <p>En el interior de la pátina se observa clara estratificación</p> <p>Fisuras perpendiculares a la superficie externa</p> <p>Discontinuidad que separa pátina y sustrato y que reproduce la superficie de éste</p> <p>Esta superficie se ha podido generar en el proceso de preparación de las muestras y ser la resina con la que se prepararon.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p>Comprobación de lo descrito con microscopía óptica</p> <p>Fisuración de separación en la pátina sobre caliza de menor espesor que la generada sobre el mármol</p> <p>Resultados EDS: Presencia de Ca, Si y Fe en todas las muestras</p> <p>La presencia de Si coincide con todo el espesor de la pátina</p> <p>Sobre la pátina se observan partículas de naturaleza cuarzosa procedentes del particulado atmosférico pero que no están relacionadas con la distribución de Si en el interior de la pátina. Muestran imágenes de estas partículas, mapas de la distribución de elementos y de la línea de separación entre pátina y sustrato</p> <p>El hecho de que Si se distribuya de forma uniforme hace que la explicación del particulado atmosférico no sea válida y lo identifican como silicato amorfo</p> |
| Amadori et al. (1989)       | <p>Microscopio de luz reflejada:</p> <p>Pátina compuesta generalmente por un único estrato.</p> <p>Espesor variable entre 10 µm y 250 µm</p> <p>A veces distinguen dos estratos</p> <p>Exterior de aspecto resinoso</p> <p>En algunas muestras observan partículas de tipo carbonoso que adjudican al “nero di vite” (negro de vid) y partículas rosas de aspecto ocreo que dicen son similares al pigmento tierra de Siena.</p> <p>En una de las muestras hay un estrato interno con fluorescencia marrón oscura que explican por la presencia de aceite secante.</p>  | <p>SEM-EDS</p> <p>Aspecto poroso (estudian fragmentos)</p> <p>Granulometría y composición química diversa</p> <p>Microfisuraciones paralelas a la superficie externa</p> <p>Sin trazas biológicas</p> <p>Resultados EDS: Ca y S son los elementos más abundantes, estando el Ca en exceso con respecto al S</p> <p>También se detecta Si, Fe, Al, P y Cl</p> <p>El porcentaje de Fe varía entre 1-2 % y el de P entre 5-6 %</p>   |
| Bonazzi et al. (1989)       | <p>Microscopio óptico de luz transmitida:</p> <p>Distinguen dos capas, la externa de yeso que dicen que es posterior a la de oxalatos y la capa, la de oxalatos</p>   | <p>SEM y microsonda.</p> <p>Muestran imágenes SEM de la capa externa con inclusiones carbonosas típicas de costras negras</p>   |
| Favali et al. (1989)        | <p>Lupa, microscopio óptico de luz reflejada, microscopio de fluorescencia:</p> <p>Independientemente del sustrato la pátina no penetra en el interior de éste</p> <p>No encuentran presencia de talos de líquenes</p>  | <p>SEM-EDS</p> <p>No detectan la presencia de estructuras biológicas</p> <p>Mayor abundancia de Si en la pátina que en el sustrato.</p>   |
| Caner y Boke (1989)         | <p>Microscopio óptico</p> <p>Solo aportan información de los resultados de microscopía electrónica</p>  | <p>SEM-EDAX</p> <p>Presencia de líquenes en superficie que penetran en la misma</p> <p>Presencia de Al y Si que relacionan con minerales de la arcilla</p>  |
| Kouzeli et al. (1989)       | <p>Microscopio óptico de transmisión:</p> <p>Hace la descripción en conjunto con la de microsonda.</p>  | <p>Microsonda electrónica:</p> <p>Presenta imágenes tomadas con electrones secundarios, con electrones retrodispersados y mapas de distribución de elementos</p> <p>Espesor homogéneo de 150 µm</p>   |

| Autor                         | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o mic rosonda electrónica  |
|-------------------------------|--|---|
|                               |  | <p>Constituida por dos capas<br/>           La capa exterior (10-30 µm) está formada por P, aluminosilicatos, S (como yeso), Cl y Na en poca cantidad<br/>           La capa interior (120-140 µm) contiene P, Ca, C, Cl y Na.<br/>           La distribución del P es muy uniforme.<br/>           La capa naranja-marrón existente sobre construcciones posteriores no contiene P y solo aluminosilicatos.</p>  |
| Krumbein et al. (1989)        |  | <p>SEM y TEM (microscopio electrónico de transmisión)<br/>           Muestran imágenes de oxalatos precipitados por hongos en cultivos preparados por ellos. Demuestran así la capacidad de estos organismos de precipitar este tipo de oxalato<br/>           Su artículo, sin embargo, se centra más en el estudio del “biopitting” (desarrollo de perforaciones) producido por los líquenes.</p>   |
| Lazzarini y Salvadori (1989)  | <p>Microscopía óptica<br/>           Catedral de S. Zeno e iglesia de S. Zeno: ausencia de trazas de líquenes. Observan óxidos de hierro limoníticos.</p>  | <p>SEM-EDS<br/> <b>Catedral de S. Zeno e iglesia de S. Zeno:</b> ausencia de trazas de líquenes. Observan óxidos de hierro limoníticos.<br/>           Observan cristales de weddellita creciendo en geodas microscópicas.<br/>           EDS: Ca, S, Si, Fe, pequeñas cantidades de Al, K, P y Mg.</p> <p>Microsonda electrónica<br/> <b>Arco de Tito:</b> Altas cantidades de P (20%) y Si (aproximadamente 25%), Fe (5%) y Al (7%). No hay presencia de líquenes. Si que hay algas de las que dice que se deba la acumulación de P.</p> <p>SEM<br/> <b>Iglesias de S. Maria Assunta y S. Fosca, Torcello, Venecia, Italia:</b> no hay depósitos o serie de capas homogéneas. Los cristales de oxalato están depositados en los espacios extracelulares concentrados en el talo del liquen. Además afirman que cuando el liquen muere se desprende al costar con los cristales.</p> |
| Rossi Manaresi et al. (1989a) | <p>Microscopia de luz transmitida:<br/>           definen estratigrafía de las muestras (no presentan la descripción)</p>  | <p>SEM-EDS (no presentan la descripción)<br/>           Muestran dos imágenes de hifas de hongos teniendo una de ellas cristales de oxalato adyacentes a la hifa.</p>   |
| Casoli y Manglia (1991)       | <p>Lupa binocular:<br/>           No describen las capas estudiadas por microscopía aunque si muestran una imagen tomada con lupa binocular en la que señalan una capa de yeso exterior (que indican parece posterior a la interior) y otra interior que denominan de oxalato.</p> | <p>SEM<br/>           Muestran una imagen SEM en electrones secundarios a una escala en la que resulta difícil apreciar los detalles</p>  |

| Autor                   | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |
|-------------------------|---|---|
| Del Monte (1991)        | <p>Microscopio óptico</p> <p>El espesor de la capa de oxalato es casi siempre menor de 50 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>En ocasiones alcanza los 100 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>Es heterogénea y penetra en el mármol del substrato a lo largo de las microfracturas, entre los cristales de calcita, encontrándose a veces la calcita completamente rodeada por el oxalato.</p> <p>Muestra una imagen de microscopía óptica con nícoles cruzados en la que se observa lo descrito y señala que a mayores aumentos, usando un microscopio Láser Scan, se puede observar la presencia de minerales de polvo, de 1 <math>\mu\text{m}</math> a 0,1 <math>\mu\text{m}</math> como cuarzo, feldespato, minerales amorfos, minerales de la arcilla y partículas de óxidos de Fe o de Fe y Mn hidratados, pero no presenta ninguna imagen de estos detalles</p> <p>Presencia de partículas orgánicas como esporas de musgo y hongos, polen y fragmento de médula de liquen.</p> | <p>SEM-EDX</p> <p>Los elementos más abundantes son el Ca (que atribuye a la presencia de oxalatos) y el S que relaciona con el "smog".</p> <p>Además de Ca y S y en orden de abundancia detecta: Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Mn y Ti.</p>  |
| Alaimo y Montana (1993) | <p>Microscopio petrográfico:</p> <p>Pátina: agregado heterogéneo de cristales anhedral mezclados caóticamente con partículas oscuras en una masa de grano fino de color marrón.</p> <p>Reconocen cristales de mayor tamaño de calcita, cuarzo y yeso</p> <p>Los cristales de menor tamaño de la masa no son identificables</p> <p>La weddellita y la whewellita se encuentran cerca de del substrato en forma de láminas o aglomerados de forma irregular compuestos de material microcristalino que muestra colores de interferencia anómalos (presencia de oxalatos confirmada por DRX)</p>   | <p>SEM-BSEI: Backscattered Secondary Electron Imaging, es decir, estudio de imágenes obtenidas con electrones secundarios retrodispersados mediante la microscopía electrónica de barrido.</p> <p>Presencia de partículas de óxidos de Fe, cristales de cuarzo y feldespato entre la masa de oxalatos.</p> <p>Presencia de materia orgánica</p> <p>Capa de yeso de textura fibrosa en contacto con la calcita del substrato, de la que señalan, por sus características texturales, que debe ser subsecuente a los oxalatos.</p> <p>Los oxalatos crecen en plano de clivaje de la calcita.</p>  |
| Añorbe et al. (1994)    | <p>Lupa binocular:</p> <p>El espesor puede llegar a los 0,4 mm.</p>   | <p>SEM-EDX</p> <p>Apariencia de una pasta que recubre homogéneamente la roca</p> <p>Grietas aparentemente de retracción por desecación</p> <p>No existen cristales bien definidos en general pero localmente se observan agregados de cristales mal desarrollados que por su tendencia a la simetría tetragonal podrían ser de weddellita</p> <p>Sobre la superficie hay cristales de yeso, granos de cuarzo y cenizas volantes procedentes del polvo atmosférico</p> <p>Análisis EDX: Ca, Si, Al, Fe, K, S, Cl, P y Mg. El P es detectado en uno de los análisis (no es posible conocer su localización ya que no se encuentran señalados los puntos de análisis). La presencia de los elementos analizados es casi constante, sobre todo la del Ca.</p> |

| Autor                                      | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |
|--|--|---|
| Fassina et al. (1994)                      | <p>Microscopía de luz reflejada:<br/>           Describen varios tipos de muestras y muestran imágenes de ellas<br/> <b>Pátina amarilla de oxalatos</b> (varias muestras):<br/>           Coloración superficial beis típica del oxalato de calcio<br/>           Hay englobados diminutos corpúsculos procedentes del polvo atmosférico.</p> <p>Además de las pátinas de oxalatos describe otras de las que se menciona la siguiente por la presencia de P.<br/> <b>Depósito negro sobre una “scialbatura” blanca a base de calcio:</b><br/>           la parte externa está compuesta de particulado carbonoso (10-180 µm) que se encuentra sobre una capa blanca de cal de 30 µm</p>              | <p>SEM-EDAX<br/>           No muestran las imágenes, solo se encuentra la descripción<br/> <b>Pátina amarilla de oxalatos</b> (varias muestras):<br/>           Presencia de Si, Ca, S, Al, K y Fe.<br/>           Mencionan el F pero éste es componente de la fluorita que se encuentra en una capa externa superficial<br/>           En uno de los fragmentos hay una partícula aislada de sulfato de bario.<br/>           Presentan el resultado del microanálisis de la muestra 43 en el que además de los elementos señalados anteriormente hay un 1,1 % de Mg.</p> <p>Además de las pátinas de oxalatos describe otras de las que se menciona la siguiente por la presencia de P.<br/> <b>depósito negro sobre una “scialbatura” blanca a base de calcio:</b><br/>           Procesos de sulfatación. Sobre unas esculturas se ha encontrado P en esta capa. Las esculturas estaban cubiertas de nidos siendo esto la posible causa de la existencia de P.</p> |
| De la Torre et al. (1995)                  | Pátina compuesta por calcita y oxalatos cálcicos   | <p>SEM-BSEI<br/>           Cristales de oxalato aparecen de color más claro (muestran dos imágenes en el modo de electrones retrodispersados), observan la continuidad y constancia del espesor de la pátina y no encuentran estructuras celulares.</p>   |
| De la Torre López y Sebastián Pardo (1996) | <p>Microscopio petrográfico:<br/>           No muestran imágenes pero indican que se trata de una capa de color marrón-rojo homogénea en la que no encuentran partículas minerales aisladas que hayan podido ser la causa del color ni indicios de los que puedan inferir que haya sido colonizadas por líquenes.</p>  | <p>SEM-EDS<br/>           Capa de espesor variable (2-25 µm)<br/>           Análisis EDS: principalmente Ca y pequeñas cantidades de Si, Al, Cl, S, Mg, K, Na y Fe.</p>   |
| Fassina (1995)                             | <p>Lupa.<br/>           De las muestras estudiadas algunas pertenecen a costras negras por lo que no se hará mención pero otras son costras negras con oxalatos que si se recopilan a continuación:</p> <p><b>“Film” marrón-amarillo (pilares acritanos):</b> (figura 3 de su artículo)<br/>           Capa delgada marrón que cubre a otra amarilla que es de la que indica que contiene oxalatos (corroborado por DRX). En algunos casos la capa superficial está claramente separada del sustrato de mármol. La capa amarilla contiene partículas naranjas que no son de procedencia atmosférica y que están relacionadas con un tratamiento previo porque se ha confirmado por análisis EDS.</p> | <p>SEM con EDS</p> <p><b>“Film” marrón-amarillo (pilares acritanos):</b> Muestra el caso concreto de la muestra ACR5. En esta muestra el contenido en Si disminuye hacia el interior y presenta P, Pb y Ba en la capa interna. Esta muestra confirma la presencia del P observado en otras muestras de la zona de estudio. Algunas veces el P puede penetrar hacia el interior donde existen microfisuras. Relaciona la presencia de P con un tratamiento (fluorociclicato). También muestra la distribución de P (SEM-BSE) en la muestra ACR23.</p>  |



| Autor          | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microscopía de sonda electrónica  |
|----------------|---|--|
| Fassina (1995) | <p><b>Costras negras con oxalatos (Ca'd'Oro):</b> describe dos ejemplos: Primer ejemplo: formado por tres capas, sin embargo en las imágenes utilizadas para su descripción estas no son apreciables (figura 9 y 10 de su artículo)</p> <p>La capa más superficial (40-80 <math>\mu\text{m}</math>) está formada por partículas carbonosas (40 <math>\mu\text{m}</math>) y óxidos de Fe, la capa intermedia (110-270 <math>\mu\text{m}</math>) es amarilla, probablemente compuesta de oxalato y la capa interna está formada por cristales de calcita.</p> <p>Segundo ejemplo: formado por tres capas, una capa externa (40 <math>\mu\text{m}</math>), gris-blanca, una capa intermedia con partículas carbonosa negras y una capa interna (110-150<math>\mu\text{m}</math>) de color marrón-amarillo.</p> <p><b>Iglesia “Madonna dell’Orto”:</b></p> <p><b>Pátina del Rosetón</b> (fig. 14 b de su artículo): Formada por una capa externa blanca a la que denomina “scialbatura”, contiene partículas carbonosas, óxidos de Fe y pequeñas cantidades de sulfatos, una capa intermedia marrón que contiene partículas translúcidas y partículas carbonosas negras de las que dice que son de origen atmosférico por lo que indica que antes de aplicar la capa blanca era una capa externa. La capa interna está formada por calcita y presenta bajo grado de sulfatación.</p> <p><b>Pátina del portal</b> (fig. 15 b de su artículo): Es más compacta que la anterior. Presenta el color amarillo-marrón típico del oxalato de calcio. En esta capa se encuentran embebidas algunas partículas carbonosas.</p> <p><b>Depósitos negros que se superponen a una “scialbatura” blanca de cal:</b> (fig. 17 b, tabla 5 de su artículo). No describe esta pátina como de oxalatos pero si que encuentra una cantidad elevada de P que indica puede deberse a acumulación de excrementos de paloma. La apariencia de esta capa bajo la lupa es blanca</p> <p><b>Depósitos negros que se superponen a “film” amarillo de oxalatos:</b> (fig. 18b de su artículo), observa tres capas, la superficial formada por partículas carbonosas (40 <math>\mu\text{m}</math>) y óxidos de Fe, la intermedia de color amarillo probablemente formada por oxalato y la interior que contiene cristales de calcita.</p> | <p><b>Costras negras con oxalatos (Ca'd'Oro):</b></p> <p>Primer ejemplo: en la parte externa existe un elevado porcentaje de Si (22-26%) y algunas partículas de Ba. En los espacios intergranulares hay gran cantidad de Si y Mg que junto con la presencia de F atribuye a la utilización de un fluorosilicato como consolidante.</p> <p><b>Iglesia “Madonna dell’Orto”:</b></p> <p>Presencia de yeso y Si</p> <p><b>Pátina del portal</b></p> <p>Presencia de Si, Al y F lo que atribuye a la aplicación de algún tipo de tratamiento de silicatos o fluorosilicatos.</p> |

| Autor                 | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica                       |
|-----------------------|--|---|
| Fassina et al. (1996) | <p>Lupa binocular.</p> <p>Hacen una descripción detallada de los colores y texturas observados con la lupa pero sin indicar el espesor de los estratos. Por otra parte, indican que aunque algunos autores afirman que es posible determinar el oxalato solo por las observaciones de las láminas delgadas con el microscopio dice que esto no es posible especialmente cuando el oxalato está en forma microcristalina y mezclado con otras fases.</p> <p><b>Iglesia de S. Zulian:</b> describen la presencia de depósitos negros incluidos en una pátina marrón amarillenta que no tiene una estratigrafía bien definida pero si una gradación de colores. En ella, las partículas carbonosas a veces penetran hacia el interior de la pátina. También observan óxidos de hierro rojos. Además, indican la presencia de una capa blanca incluida entre los depósitos negros.</p> <p><b>Iglesia Madonna dell'Orto:</b> describen varias pátinas.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Pátina que consta de tres capas, la más externa es blanca y contiene óxidos de Fe, pequeñas cantidades de sulfato y partículas carbonosas, la capa intermedia es marrón y contiene partículas translúcidas y carbonosas y la interior que indica que es calcita con algo de sulfatación (no queda claro si esta pátina es de oxalatos ya que tampoco lo indica en los resultados de DRX).</li> <li>-Pátina de color marrón-amarillo, color identificativo de la pátina de oxalatos, indican que hay partículas carbonosas embebidas.</li> <li>-Pátina sobre la que hay una costra negra. Formada por tres capas, la más externa (40 µm) está compuesta por óxidos de hierro y partículas carbonosas, la intermedia es amarilla, e indica que es muy probable que sea de oxalato y la interna está compuesta de cristales de calcita.</li> </ul> <p><b>Iglesia de Santa Maria de Giglio:</b> describen depósitos negros sobre una pátina marrón-amarilla, la parte más externa está compuesta de partículas carbonosas, yeso y óxidos de hierro, en contacto con la piedra hay una capa amarilla translúcida que a veces aparece separada del sustrato y la costra superior y a veces la costra superior si que está adherida a ella y por debajo la piedra de Istria que a veces se vuelve amarillenta. Describen varias pátinas sobre mármol:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Pátina gris clara: en la zona interna de la sección observan una fina capa amarilla de oxalatos</li> <li>-Pátina amarilla situada bajo una costra negra: la sección transversal muestra una capa delgada, marrón y translúcida entre la costra y el mármol o una zona oscura marrón dentro de la costra.</li> </ul> | <p>SEM-EDS</p> <p>En general indica que los resultados EDS revelan la presencia de yeso y Si.</p> |

| Autor                    | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica  |
|--------------------------|--|--|
| Amadori y Amadori (1996) | <p>Microscopio de luz transmitida y microscopio de luz reflejada</p> <p>El espesor varía entre 20 y 300 <math>\mu\text{m}</math>.</p> <p>De un grupo de muestras indican que la capa interna de color amarillo oscuro a marrón claro se corresponde con el oxalato y la capa externa es una capa de yeso asociado a particulado atmosférico.</p> <p>El yeso ya sea sobre la película exterior o en el interior de ésta da lugar a fenómenos de descamado.</p> <p>Sobre el mármol no se forma una verdadera película sino un sutil nivel blanquecino de impregnación (30-50 <math>\mu\text{m}</math>) en el que se encuentra el oxalato y sobre esa el particulado atmosférico.</p> <p>En otras muestras describen una fina capa de color rojo sobre la que se sitúa la capa de oxalato y por encima el depósito de yeso asociado a particulado atmosférico.</p> <p>Algunas veces sobre una película de oxalato de color amarillo oscuro se encuentra otra de color amarillo compuesta de oxalato y yeso con poca carga, fina, constituida de óxido de Fe, cuarzo, carbón y granos de silicatos rojos (polvo de ladrillo) y sobre este estrato o directamente en contacto con el sustrato lapídeo se encuentran otra pátina de color gris-marrón sin estratificación constituida de oxalato y yeso todo ello alcanzando un espesor de 300 <math>\mu\text{m}</math>.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p>No hay presencia de estructuras biológicas</p> <p>El yeso se encuentra distribuido de manera diferenciada sobre la pátina y en su interior (muestran una imagen de los agregados de yeso en el interior de ésta).</p> <p>Análisis EDS: además del Ca y S, del yeso, se detecta la presencia de Na, Cl (atribuidos a aerosoles marinos) y Si, Al y P que solo se encuentran en la zona externa de la pátina.</p>  |
| Casarino et al. (1996)   |  | <p>SEM-EDS</p> <p>Pátina de oxalato de calcio sobre revestimiento de cal.</p> <p>Describen hasta 16 estratos entre los que refiere la presencia de elementos como Ca, Mg, Si, Al y Fe, e incluso Ba en uno de ellos</p> <p>No muestra una imagen en la que se pueda observar la distribución de estos estratos. Únicamente muestra una imagen de electrones secundarios de la superficie exterior.</p> <p>El espesor de los estratos varía entre 20 <math>\mu\text{m}</math> y 250 <math>\mu\text{m}</math>.</p> |
| Quaresima et al. (1996)  | <p>Microscopio óptico</p> <p>Varias muestras</p> <p><b>Región de Abruzzo:</b></p> <p>Espesor varía entre 30 y 60 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>No se puede observar una capa de yeso sino que el yeso, se encuentra distribuido por toda la capa.</p> <p>La pátina no está muy bien adherida al sustrato pétreo en los monumentos, sin embargo de las muestras tomadas en lo que han venido a denominar "old villages" (S. Stefano di Sessanio, Calascio, San Pio delle Camere y Castell del Monte) si que está bien adherida.</p>   | <p>SEM-EDX</p> <p><b>Región de Abruzzo:</b></p> <p>La descripción se hace en conjunto con la de microscopía óptica. No presentan imágenes.</p>   |

| Autor                 | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microscopía electrónica   |
|-----------------------|---|--|
|                       | <b>Muestra de Trasacco (L'Aquila):</b><br>Se puede observar una capa externa (20 µm) cuya composición es de un 28% de oxalato y una capa interna (20-40 µm) formada por yeso. De la capa interna, indican que es la causante de que se pierda la superior.<br>Mientras que en unas muestras la capa se caracteriza por ser oscura en otras es más amarillenta.  | <b>Muestra de Trasacco (L'Aquila):</b><br>Presentan una única imagen (muestra del portal de la iglesia de San Cesidio, Trasacco, L'Aquila) con microfracturas a través de las cuales indican que fluye la humedad favoreciendo el paso de la polución lo que acarrea la formación de productos de deterioro como el yeso. Aún así remarcan la necesidad de estudiar si hubiera sido posible que el yeso proviniese de productos utilizados para la aplicación de la pátina.  |
| Alaimo et al. (1996)  | Microscopio óptico<br>Indican que no es posible mediante esta técnica establecer las relaciones minerales debido a su naturaleza criptocrystalina<br>Sobre la capa hay otra de yeso que incluye partículas de deposición atmosférica.<br>La pátina varía desde unas pocas decenas de micras a 1 mm<br>Tiene una reacción pervasiva con el sustrato marmóreo penetrando en los espacios intergranulares y en las fracturas y planos de clivaje de los cristales de calcita.  | SEM-EDS<br>Establecen las relaciones mineralógicas en concreto diferenciando la zona donde se encuentran sulfato de magnesio (epsomita) y oxalato de magnesio (glushinskita) de las zonas de la pátina donde se encuentran oxalatos de Ca y otros componentes menores como minerales de la arcilla y halita (muestran imágenes SEM-BSE de esta distribución así como mapas de elementos e imágenes en electrones secundarios de las áreas ricas en Mg). La precipitación secundaria de yeso produce el desplazado del sustrato. La glushinskita se destaca en este artículo por ser poco habitual en este tipo de pátinas, se encuentra entre el sustrato y la capa de oxalatos y también en algunos parches dentro de esta capa. Los minerales penetran en el sustrato a través de microfracturas<br>Análisis EDS: Na, Mg, Al, Si, Ca, S y Cl<br>Indican que no es posible distinguir la whewellitita de la weddellitita mediante SEM porque su número atómico es muy similar siendo 0,117 para la weddellitita y 0,123 para la whewellitita. |
| Bruni et al. (1996)   | Estereomicroscopio<br>Muestran varias imágenes en sección. De los estratos que determinan con ellas toman las muestras para el estudio mediante FTIR.<br>Espesor entre 5 y 220 µm   | SEM-EDS<br>Muestran un mapa de distribución de Si tomado con EDS así como una fotografía del área donde se realizó el mapa tomada con electrones secundarios para confirmar los resultados obtenidos con FT-IR.  |
| Colombo et al. (1996) | Microscopía óptica<br>Muestran varias imágenes. Establecen cuatro grupos en función de la estratigrafía, con las siguientes secuencias:<br>Grupo A: capa gris (≈40µm)<br>Grupo B: capa roja, más interna (≈40µm); capa gris, más externa (espesor irregular)<br>Grupo C: capa blanca, más interna (≈40µm); capa roja (≈50µm); capa gris, más externa (espesor irregular)<br>Grupo D: capa blanca/gris, más interna (espesor irregular), capa roja (≈50µm); capa blanca/gris (≈100µm); capa rojo oscuro (≈500µm); capa gris, más externa (espesor irregular) | SEM-EDS<br>Muestran mapas de distribución de Ca, S y Si asociados a sus imágenes correspondientes de microscopía electrónica   |

| Autor                          | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |
|--------------------------------|--|---|
| Pavía Santamaría et al. (1996) |  | SEM-EDS Estudian fragmentos<br>Espesor de 20 µm<br>En superficie observan grietas de retracción y que no hay indicios de estructuras orgánicas<br>En perfil destacan que la pátina es más oscura lo que se corresponde con que presenta menor número atómico que la arenisca del sustrato.<br>Análisis EDS: encuentran los mismos elementos tanto si la pátina se encuentra sobre arenisca que sobre caliza o mortero, siendo estos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca y Fe<br>P, Fe, S y Cl son identificados como elementos diferenciadores de la pátina ya que en los sustratos no aparecen.<br>P, Fe, Cl y S disminuyen en profundidad mientras Si, Al y K aumentan. |
| Salvadori y Realini (1996)     | Estereomicroscopio (lupa) para la observación de la superficie y el microscopio óptico para la observación del perfil de las muestras<br>Según las características microscópicas y en base a su morfología exterior, distinguen tres tipos de pátinas el primero caracterizado por películas suaves con una morfología homogénea y regular, en el segundo tipo las capas son menos regulares y el tercer tipo son muy irregulares.<br>Capas naranjas, debajo de ellas observan una capa blanquecina de compacidad distinta de la del sustrato que indica que es calcita.   | SEM-EDX<br>Indican que con el uso de la microsonda confirman la presencia de Ca, Si, P, S y en menor cantidad Cl, Al y Mg. Incluyen además una imagen de electrones secundarios y un mapa de la distribución de P de una de las muestras.<br>También observan sobre la superficie de algunas muestras fenómenos de "pitting".   |
| Watchman y Campbell (1996)     | Microscopía de luz reflejada (muestras embutidas en resina epoxy)<br>Presentan tres secuencias esquemáticas de la estratigrafía de las muestras y solo muestran una imagen de lupa binocular de una de ellas.<br>El espesor de las secuencias descritas varía de 2,5 mm a 4 mm.<br>En estas secuencias se distinguen distintas sales entre las que se encuentra el yeso, anhidrita, polihalita, también hay minerales de la arcilla, cuarzo, calcita e incluso gorceyita ( $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ , mohrita ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ), darapskita ( $(Na,K)_3(NO_3)(SO_4) \cdot H_2O$ ) y whitlockita ( $Ca_9(MgFe)(PO_4)_6PO_3OH$ ). La whewellitita se encuentra asociada con distintos minerales como el yeso, la polihalita, la gorceyita o incluso con cuarzo y minerales de la arcilla. | SEM-EDXA (muestras embutidas en resina epoxy)<br>No muestran imágenes de los resultados<br>Análisis EDXA: los elementos principales detectados son Ca, Si, O, C, S y Al. Además detectan: K, Fe, P, Mg, Na y Cl.  |
| Barbieri (1999)                | Microscopía óptica<br>Pátina de color ocre formada por oxalatos y ocre encontrada en la restauración de la portada de San Pedro en el Vaticano. El artículo es de divulgación por lo que no hay una descripción detallada. La imagen que muestran es de un tamaño reducido. Un artículo científico sobre los estudios de esta fachada lo llevan a cabo Previde Massara et al. (2000)   | SEM<br>Indican que han hecho el estudio pero no partan más datos  |

| Autor                         | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microscopía electrónica   |
|-------------------------------|---|--|
| Previde Massara et al. (2000) | <p>Microscopía óptica</p> <p>Substrato de travertino. Describen tres tipos de secuencia.</p> <p>Pátina que puede ser amarilla, roja o verde; sobre ésta una costra de yeso. La pátina varía entre 10 µm y 100 µm. El espesor de la costra de yeso es muy variable dependiendo si se encuentra en zonas expuestas al lavado o no. Los contactos entre las pátinas con el substrato y la costra de yeso con las pátinas son irregulares.</p> <p>La morfología de la pátina es generalmente más compacta que la costra superior.</p> <p>En el caso de la pátina de color amarillo-ocre hay partículas micrométricas sin una particular morfología identitaria.</p> <p>En el caso de la pátina roja hay una acumulación de óxidos de hierro en la zona externa de la misma.</p> <p>En el caso de la pátina verde hay partículas bien definidas de entre 10µm y 100µm dispersas en una matriz.</p> <p>Las pátinas, amarilla-marrón y roja, son ricas en oxalato mientras que la verde aunque tiene algo de oxalato es rica en sulfato.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p>Hacen análisis EDS y aunque no muestran los resultados si que muestran la cuantificación de las distintas fases minerales en base a estos. Para hacerla asumen que todo el Ca corresponde al oxalato de calcio y al yeso sin tener en cuenta la calcita. Asumen también que todo el S pertenece al yeso y el resto de elementos lo expresan en forma de óxidos (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> y otros óxidos).</p> |
| Fassina (2000)                | <p>Realiza análisis en sección (no se sabe si por lupa o por microscopio óptico)</p> <p>Distingue dos tipos de pátinas, indica que en la zona interna de la costra negra se aprecia una capa de color marrón-amarillo. Al tratarse de un resumen no aporta más detalles.</p>  | <p>SEM-EDS</p> <p>Al tratarse de un resumen no aporta más detalles.</p>  |
| Alberti et al. (2000)         | <p>Microscopio óptico</p> <p>Muestran imágenes de microscopía óptica con nícoles paralelos y nícoles cruzados de una secuencia constituida por una costra de yeso, una pátina de oxalatos y el substrato (mármol). Hay yeso y materia orgánica por debajo de la escama lo que causa su descamado. Una de las imágenes de microscopía óptica muestra la migración de la capa de oxalato cálcico hacia la fisura interior.</p>  | <p>SEM</p> <p>Lo utilizan para la caracterización del mármol.</p>  |
| Colombo et al. (2002)         | <p>Microscopía óptica</p> <p>De las pátinas que describen la que contiene oxalatos se caracteriza por tener un espesor entre 100 µm y 150 µm y el substrato sobre el que se encuentra presentan fisuras perpendiculares a la superficie causadas por microorganismos endolíticos pero que no están relacionados con la formación de la pátina. La pátina presenta algunos agujeros de menos de 50 µm de diámetro que profundizan todo el espesor de la misma.</p>   | <p>SEM</p> <p>Muestran una imagen de la superficie que separa la pátina del substrato pero no profundizan más en la descripción al tratarse de un resumen.</p>   |

| Autor                                 | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica  |
|---------------------------------------|--|--|
| Alessandrini et al. (2000)            | <p>Microscopía óptica</p> <p>Al tratarse de un resumen no muestran imágenes. Distinguen varias capas:</p> <p>Capas negras muy delgadas: su composición es de oxalatos y son homogéneas con un espesor no superior a 50 µm.</p> <p>Películas marrón amarillentas: no presentan descripción microscópica</p> <p>Películas rosadas: no presentan descripción microscópica</p>   | <p>SEM-EDS</p> <p>Capas negras muy delgadas: trazas de Si y P</p>  |
| Alessandrini et al. (2002)            | <p>Estereomicroscopía y microscopía óptica</p> <p>Describen varios tipos.</p> <p><b>Costras negras-marrones (1-2 mm de espesor):</b> constituida principalmente por yeso, cuyos cristales de yeso crecen perpendiculares a la superficie, proporcionando un aspecto dendrítico de la costra. Entre estos cristales quedan incluidos óxidos de hierro y partículas carbonosas procedentes del polvo atmosférico. En esta costra hay una película muy delgada oxalatos, de unos 60 µm, situada en la interfase entre el sustrato y la costra.</p> <p><b>Capas negras delgadas:</b> capa oscura, homogénea, compacta y adherente al sustrato rocoso, compuesta principalmente de oxalato con algo de yeso, el espesor no sobrepasa 50 µm.</p> <p><b>Otras pátinas descritas (amarillo-marrones, rosas y blancas):</b> no muestran imágenes de microscopía, indican que existe gran variedad en el rango de color e indican su composición, por ejemplo en las pátinas amarillo-marrones indican la presencia de granos de cuarzo, óxidos de hierro y negro de carbón.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p>Análisis EDS de la película delgada: concentración de Si.</p> <p>Presencia de una red de fracturas que divide la superficie externa en placas.</p> <p>Análisis EDS de las capas negras delgadas: Ca, Si, P y pequeñas cantidades de S.</p>   |
| Alvarez de Buergo et al. (2000, 2002) | <p>Microscopía óptica</p> <p>Espesor de alrededor de 80 µm aunque a veces supera los 200 µm. La pátina cubre el sustrato uniformemente adaptándose la superficie exterior a la forma externa de la piedra. Está firmemente adherida al sustrato. Se puede percibir una ligera laminación (hasta 4 capas -3 según Alvarez de Buergo et al. 2002- se pueden detectar en algunas áreas, que se distinguen por su diferente textura y color). La textura de la pátina es microcristalina hacia el interior y ligeramente más microcristalina hacia el exterior. En otras áreas el interior de la pátina es completamente isotrópico. Está bien preservada y hay dos sistemas de fisuras uno paralelo y otro perpendicular a la superficie.</p>   | <p>SEM y microsonda electrónica</p> <p>SEM: no se ven evidencias de estructuras biológicas. La apariencia de la pátina es la de una pasta que cubre la piedra homogéneamente y los únicos cristales bien definidos son los de yeso (Alvarez de Buergo et al., 2000) que se encuentran en fisuras y poros, pero en Alvarez de Buergo et al. (2002) indican que también observan como cristales bien definidos son los de silicatos externos.</p> <p>En Alvarez de Buergo et al. (2002) añaden que se puede distinguir que el espesor de las capas es de 50 µm</p> <p>Microsonda: mayor contenido de P en la pátina que en el sustrato. Las capas externas de la pátina están enriquecidas en Si, Fe, Al y K con respecto a las internas</p> |

| Autor                    | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |
|--------------------------|--|---|
| Argemí et al. (2002)     | <p>Microscopía óptica petrográfica</p> <p>Muestran una imagen con nícoles cruzados en la que se observa lo que denominan el biodepósito de oxalatos. Indican que la capa de oxalatos con nícoles cruzados tiene una apariencia gris, casi negra característica de minerales isótropos. En algunas muestras el contacto entre líquen y piedra, la baja birrefringencia y el oscurecimiento son más marcados. Señalan que estas propiedades ópticas corresponden a la Weddellita (identificado por DRX). Debido a su estructura cristalográfica y a su baja birrefracción apuntan que se comporta prácticamente como un material isótropo lo que puede acentuarse con la existencia de componentes orgánicos no cristalinos. Además indican que se observan dentro de esta capa numerosas partículas, concentradas hacia el medio y el exterior de la capa, beis o amarillas de alto relieve que interpretan como cristales de calcita. También detectan algo de yeso y cristales de cuarzo.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p>Identifican los siguientes elementos principales: C, O y Ca</p> <p>También detectan Si y S.</p> <p>El Ca es menor en el biodepósito lo que es compatible con que haya weddellita en el depósito y calcita en el sustrato.</p> <p>Las muestras del Arco de Bera estaban incompletas ya que faltaban los líquenes debido al proceso de restauración que había sufrido el arco, por lo que el estudio se completó con muestras procedentes del acueducto romano de Tarragona que si que conservaba la secuencia (líquen-oxalato-piedra). Muestran, por tanto, imágenes tomadas con electrones secundarios de los líquenes procedentes del acueducto en las que se observan como muchas de las hifas están rellenas de oxalatos. Estos depósitos de oxalatos no tienen una estructura definida, ni estratificación horizontal, ni estructura concéntrica.</p> <p>Distinguen tres texturas, hifas sin oxalatos, hifas cubiertas por cristales y otra textura en la que las hifas no se aprecian pero si los depósitos.</p> <p>Existen variaciones texturales, en el tamaño de grano, morfología y en el cristalino que no tienen ninguna relación con la proximidad al sustrato o a la corteza del líquen. Las muestras del Arco de Berá están más mineralizadas presentando depósitos más densos y compactos. En cuanto a los cristales que se encuentran en las hifas tienen diferentes morfologías (de las que muestran imágenes SEM en electrones secundarios): agregados globulares subidiomórficos, cristales subredondeados o botroidales; agregados con una forma de estrella irregular con cristales tabulares; agregados de cristales idiomórficos prismáticos. Indican además que estas morfologías no se corresponden con a morfología tetragonal atribuida a la weddellita.</p> |
| Moropoulou et al. (2003) |  | <p>SEM-EDX</p> <p>Espesor de entre 10 <math>\mu\text{m}</math> y 100 <math>\mu\text{m}</math>.</p> <p>Existe un límite claro entre esta capa y la roca</p> <p>La parte exterior (~60 <math>\mu\text{m}</math>) está formada por cristales de yeso. También se incluyen fragmentos de plagioclasas y piroxeno procedentes de la andesita sobre la que se encuentra y partículas ricas en Ti y Fe. La parte interior (~40 <math>\mu\text{m}</math>) está compuesta por yeso y fosfato de calcio.</p> <p>Análisis EDS: Ca, Al, Si P, S, K, Fe y Ti</p> <p>Composición elemental de la roca fresca: únicamente Si, Al, Ca y Na</p>  |



| Autor                           | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica  |
|---------------------------------|---|--|
| Galanos y Doganis (2003)        | Microscopía óptica<br>Capa marrón-naranja:<br>Espesor uniforme de $\approx 150 \mu\text{m}$<br>Apariencia vidriosa.<br>Capa beis: se encuentra a veces sobre la capa anterior<br>Espesor de $\approx 70 \mu\text{m}$ .  |  |
| Álvarez de Buergo et al. (2004) | Microscopía óptica<br>Espesor variable entre $100 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$ . Contacto irregular pero neto con el sustrato. Distinguen cuarzo, calcita, dolomita y yeso, pero no los cristales de oxalato que si determinan con DRX e FTIR. La capa más interna, con espesor entre $25 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$ , está constituida por calcita con arcilla y hierro, su tonalidad es ocre-amarillenta y sobre esta una segunda capa de yeso y calcita que no siempre aparece y que tiene un espesor variable entre $40 \mu\text{m}$ y $300 \mu\text{m}$ .  | SEM-EDS<br>El recubrimiento es compacto. Muestran una imagen de una pátina compuesta principalmente por yeso y una imagen de SEM con electrones secundarios en la que se aprecia el aspecto exterior de recubrimiento.   |
| Rampazzi et al. (2004)          | Microscopía óptica<br><b>Muestras de Lucca:</b><br>Capa ocrácea, continua, perfectamente adherente a la superficie<br><br><b>Muestras de Pisa:</b><br>Capa ocre de unos $20 \mu\text{m}$ de espesor. Existen microfracturas perpendiculares a la superficie y una discontinuidad más clara entre la pátina y la superficie de la piedra.<br><br>No encuentran evidencias de microorganismos en ninguno de los dos casos.  | SEM-EDS<br><b>Muestras de Lucca:</b><br>Identifican el perfil de la pátina de oxalatos. La parte externa de la piedra presenta una decohesión intergranular de alrededor de $60 \mu\text{m}$ . Muestran una imagen tomada en electrones retrodispersados y los mapas de distribución de P, Ca y S de la misma. El S se localiza entre el límite piedra-pátina y no penetra en las microfracturas del mármol y el P señalan que se encuentra en la parte externa.<br><b>Muestras de Pisa:</b> red muy compleja de microfracturas que penetran, en algunas áreas, hasta $150\text{-}200 \mu\text{m}$ en la piedra y que se encuentran rellenas de yeso (muestran imágenes de electrones retrodispersados y el mapa de distribución del S). En la parte externa de la pátina el yeso también se detecta en forma de cristales con hábito tabular u hojoso. También muestra la presencia de pequeños agujeros. |
| Alessandrini (2005)             | En un resumen sobre el concepto de pátina sobre materiales pétreos muestra imágenes tomadas con luz reflejada en las que se muestra las condiciones de adherencia al sustrato o si la pátina presenta particulado atmosférico. Se trata de ejemplos, sobre mármol de Carrara, aportados para la caracterización general de las pátinas que realizan. También. Presentan también una imagen de una pátina sobre una granodiorita para ilustrar que no solo se encuentra sobre rocas ricas en calcita. Por otra parte, muestran imágenes, donde se observa una capa de yeso sobre la de oxalatos que atribuyen a la corrosión del sustrato lapídeo por la lluvia ácida. | SEM<br>Muestran dos ejemplos en modo de electrones secundarios (SE) presentando las diferencias de la morfología de la superficie, irregular o compacta.   |

| Autor                 | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica  |
|-----------------------|---|--|
| Realini et al. (2005) | <p>Estereomicroscopio, microscopía óptica</p> <p>Describen dos tipos de pátinas según las características microscópicas.</p> <p><b>Primer tipo:</b> 100 µm de espesor, su color evoluciona del marrón claro al oscuro al acercarse a la superficie, además presenta partículas negras y rojas. Separada de la superficie de la piedra. Compuesta por dos capas, la externa, marrón oscura, heterogénea, porosa y con perfil irregular (debido a la presencia de cristales de yeso, de forma acicular y tabular, que se encuentran perpendiculares a ella). La capa interna es compacta, homogénea y continua, está atravesada por microfisuras que la cruzan perpendicularmente. El yeso se presenta de forma microcristalina en la superficie de separación del sustrato y penetra a través de las discontinuidades del mármol.</p> <p><b>Segundo tipo:</b> compacta, homogénea y perfectamente adherida a la piedra. Más suave que el primer tipo. Formada por dos capas homogéneas, cada una de ellas con un espesor de entre 40µm y 50µm. La capa externa es oscura, por la presencia de particulado atmosférico, y la interna es rojiza y criptocristalina. De las observaciones en secciones ultrafinas (láminas delgadas de 10 µm) muestran una imagen, e indican que el oxalato de calcio se presenta en forma criptocristalina y que la pátina es perfectamente adherente al sustrato.</p> <p>Observan yeso por debajo de la pátina.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p><b>Primer tipo:</b> las observaciones en el modo BSE identifican la presencia de microfracturas en la capa interna de unos 20 µm de espesor. Los mapas de elementos muestran la presencia de S en las discontinuidades inter e intracristalinas. La capa externa está completamente adherida a la interna y está formada por yeso y unas pocas partículas que contienen Si, Al y Fe y el sustrato presenta una intensa red de microfracturas rellenas de yeso que penetran la piedra hasta 100 µm.</p> <p><b>Segundo tipo:</b> muestran una imagen de electrones retrodispersados y el mapa de distribución de S de la misma. Estos análisis subrayan que el yeso (dentro de la pátina) solo se encuentra en la parte superior, formando la capa externa, que es compacta y sin microfracturas. La capa interna es rica en Si (muestran también un mapa de distribución del Si junto a la imagen correspondiente de electrones retrodispersados), es más compacta que la externa, aunque existen algunas cavidades circulares que se encuentran cerradas y sin unir a las áreas ricas en yeso.</p> |
| Pavía y Caro (2006)   | <p>Microscopía óptica</p> <p><b>Pátinas de los monumentos españoles:</b></p> <p>Compara los cristales de calcita, de forma elongada (imagen de microscopía óptica), encontrados en las pátinas de cantera, con las pátinas de los monumentos españoles de las que dicen presentan una microestructura típica estratificada (imagen de lupa binocular).</p> <p><b>Pátinas de los monumentos irlandeses:</b></p> <p>Presentan una microestructura heterogénea, el contacto entre pátina y sustrato es penetrativo e irregular. Observan granos minerales, pertenecientes al sustrato, embebidos en una masa de cristales prismáticos. Indican que estos cristales presentan clivaje y tienen baja birrefringencia y relieve.</p>  | <p>SEM</p> <p><b>Pátinas de los monumentos españoles:</b> Imágenes de la superficie de las pátinas. Sustratos: arenisca, granito y caliza.</p> <p>Espesor entre 20 µm y 40 µm.</p> <p>Capas continuas, homogéneas y de grano fino con figuras ocasionales en forma poligonal. También se observa la presencia de estrías.</p> <p>Análisis EDS: ricas en Ca (independientemente del sustrato pétreo) y formadas, en orden decreciente de abundancia, por: S, P, Fe, Cl y Zn.</p> <p>Ca y S las encuentran sobre todo en películas sobre granito mientras que Ca y P fueron los elementos más característicos sobre rocas carbonáticas.</p> <p>Fe, Cl y Zn estaban presentes en muy poca cantidad de muestras.</p> <p><b>Pátinas de los monumentos irlandeses:</b></p> <p>Análisis EDS: fundamentalmente Ca, seguido en abundancia relativa, de Mn, Na, Cl, P, Si, Al y Fe.</p>  |

| Autor                      | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica  |
|----------------------------|--|--|
| Nardini et al. (2006)      | Estereomicroscopía<br>Muestran una imagen donde se pueden observar los niveles analizados pero la descripción no se centra tanto en la pátina como en todas las características del ladrillo.  | SEM<br>No encuentran P mientras que el S está siempre presente al igual que el Ca. El S se encuentra entre 100 y 300 $\mu\text{m}$ de la superficie. También encuentran Fe (responsable del color)   |
| Cappitelli et al. (2007)   | Microscopía óptica<br>Observan dos capas sobre un sustrato muy alterado.<br>La capa exterior tiene el aspecto de una <b>costra negra</b> (150 $\approx$ $\mu\text{m}$ )<br><br>La <b>capa interna ocre-amarilla</b> (75 $\approx$ $\mu\text{m}$ ) tiene una microestructura más compacta y no hay partículas atmosféricas en ella.   | SEM-EDS<br><b>Costra negra:</b> contiene partículas ricas en Fe, Si y Al. Su estructura no es muy compacta, contiene poros con formas irregulares y su perfil exterior es irregular y poroso.<br><b>Capa interna ocre-amarilla:</b><br>Muestran mapas de distribución de Ca, S, Al, Fe y Si.   |
| Campos-Suñol et al. (2008) | Microscopía óptica<br>Describen las muestras de las fachadas sur de las iglesias de San Isidoro y San Pablo,<br>Superposición de capas de color ocre perfectamente adheridas al sustrato, con un espesor homogéneo entre 30 $\mu\text{m}$ y 70 $\mu\text{m}$ .<br>Observan pequeños cristales de calcita y una matriz micrítica de la que los minerales no pueden ser identificados debido a su pequeño tamaño.<br>Distinguen tinciones ferruginosas (estos óxidos de Fe dan el color ocre característico).<br>A veces existen microfisuras perpendiculares a la superficie de las pátinas. No distinguen trazas de crecimiento biológico.<br>De las pátinas de la cara norte y oeste de la iglesia de San Pablo indican que tiene niveles difusos y un borde irregular que penetra en las microfracturas e irregularidades de la piedra. En estos casos el sustrato está siempre alterado. En algunas zonas protegidas hay una capa externa de yeso que es debida a la formación de una costra negra. | SEM-EDX<br>Observan la misma morfología que con el microscopio óptico y que la superficie externa es relativamente homogénea y suave<br>Análisis EDS: el componente principal es Ca junto con Al, Si y Fe.<br>Indican que han encontrado también otros elementos en la superficie de las pátinas como Cl, N, Na, K, Mg y con menor frecuencia Br, Zr y Pb.<br>Atribuyen Br, Zr y Pb a particulado atmosférico. Existen microfracturas ocasionales y fisuras perpendiculares que parecen producirse por la retracción de la pasta original y fisuras paralelas producidas por el crecimiento de sales (sulfatos de Ca-Mg y cloruros de Na-K). |
| Benzzi et al. (2008)       | Microscopía óptica<br><br>Color marrón-ocre, película no cristalina perfectamente homogénea que se encuentra en contacto directo con el sustrato.<br>Muestran una imagen con nícoles paralelos y otra con nícoles cruzados.  | SEM-EDS<br><br>Perfecta adherencia al sustrato.<br>Compacta, no fisurada, no porosa.<br>Está formada por sucesivas capas que presentan una textura microcristalina. No observan presencia de microorganismos. Los análisis, de los que muestran mapas de distribución de elementos, indican la presencia de Ca, Si, Al y en pequeña cantidad de Mg, K, Na, S, Cl, P y Fe   |

| Autor               | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)  | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |    |            |                      |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
|---------------------|--|---|----|------------|----------------------|--|-----------|----------------------|----|------|------|----|------|------|----|------|------|---|------|------|----|------|------|----|------|-------|----|-------|-------|----|------|------|---|------|------|----|------|------|---|------|------|--|--|--|
|                     |  | <p>elemental. Además señalan que la diferencia entre la pátina y el mortero se diferencia por la diferente cantidad de los elementos (menor en la pátina) pero no porque estos sean distintos.</p> <p>Análisis EDX de la patina ocre marrón de la puerta monumental de Bab Agnou (Marraquech, Marruecos). Modificado de Benzzi et al. (2008)</p> <table><tr><td></td><td>Elemento %</td><td>Proporción atómica %</td><td></td><td>Element %</td><td>Proporción atómica %</td></tr><tr><td>Na</td><td>2,89</td><td>4,36</td><td>Cl</td><td>1,96</td><td>1,91</td></tr><tr><td>Mg</td><td>1,85</td><td>2,63</td><td>K</td><td>4,39</td><td>3,89</td></tr><tr><td>Al</td><td>7,25</td><td>9,31</td><td>Ca</td><td>47,7</td><td>41,22</td></tr><tr><td>Si</td><td>21,48</td><td>26,49</td><td>Ti</td><td>0,85</td><td>0,62</td></tr><tr><td>P</td><td>3,68</td><td>4,11</td><td>Fe</td><td>6,79</td><td>4,21</td></tr><tr><td>S</td><td>1,17</td><td>1,26</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>  |    | Elemento % | Proporción atómica % |  | Element % | Proporción atómica % | Na | 2,89 | 4,36 | Cl | 1,96 | 1,91 | Mg | 1,85 | 2,63 | K | 4,39 | 3,89 | Al | 7,25 | 9,31 | Ca | 47,7 | 41,22 | Si | 21,48 | 26,49 | Ti | 0,85 | 0,62 | P | 3,68 | 4,11 | Fe | 6,79 | 4,21 | S | 1,17 | 1,26 |  |  |  |
|                     | Elemento %   | Proporción atómica %  |    | Element %  | Proporción atómica % |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| Na                  | 2,89   | 4,36  | Cl | 1,96       | 1,91                 |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| Mg                  | 1,85   | 2,63  | K  | 4,39       | 3,89                 |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| Al                  | 7,25   | 9,31  | Ca | 47,7       | 41,22                |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| Si                  | 21,48  | 26,49   | Ti | 0,85       | 0,62                 |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| P                   | 3,68   | 4,11  | Fe | 6,79       | 4,21                 |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| S                   | 1,17   | 1,26  |    |            |                      |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| Calia et al. (2008) | <p>Microscopía de luz polarizada con luz transmitida y reflejada</p> <p><b>Iglesias de <i>Santi Niccolò e Cataldo</i> y <i>Santa Teresa</i>:</b> encuentran una pátina de yeso, y bajo ésta observan una pátina de color marrón-amarillento, discontinua, firmemente adherida al sustrato y de un espesor variable entre 20 µm y 60 µm.</p> <p><b>Iglesia de <i>S. Giorgio</i>:</b> Fina capa de cristales de yeso sobre una capa poliestratificada. Esta capa poliestratificada tiene, en general, un espesor de 100 µm, está bien adherida al sustrato, contiene finas partículas de ocre y presenta estructura microcristalina. Indican que se observa la presencia de marcas de brochazos.</p> <p>Debajo de esta capa existe otra capa fina, de color blanco en luz reflejada pero de color gris-negro con luz transmitida, y en la que no observan estructura cristalina.</p> | <p>SEM-EDS</p> <p><b>Iglesias de <i>Santi Niccolò y Cataldo</i>:</b></p> <p>Análisis EDS: principalmente Ca. Encuentran Si, Al y Fe con patrones de distribución similares que atribuyen a la presencia de aluminosilicatos procedentes bien de ocre o de acumulación de polvo atmosférico. Detectan poca cantidad de S y solo en la superficie.</p> <p><b>Iglesia de <i>S. Giorgio</i>:</b></p> <p>Análisis EDS: compuesto principalmente por Ca, P, Si, Al y Fe. Muestran mapas de distribución de Ca, Si y P de una muestra y señalan que la concentración de P tanto en el acabado como en la piedra es alta (alrededor de 20% en peso), y que su distribución en la pátina se correlaciona con la del Ca. Si, Al y Fe muestran patrones de distribución similares a los anteriores. Algunas de las áreas ricas en P, dentro de la roca, son debidas a que esta roca es rica en aglomerados fosfáticos. En las conclusiones indican que en la pátina de la iglesia de <i>S. Giorgio</i> el fosfato es uno de sus principales componentes y que hay un nivel blanco muy enriquecido de unos 100 µm en la piedra.</p> |    |            |                      |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |
| Ruggeri (2008)      | <p>Microscopio óptico</p> <p>Capas uniformes y continuas.</p> <p>Muestra imágenes tomadas de láminas delgadas y ultradelgadas.</p>   |   |    |            |                      |  |           |                      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |   |      |      |    |      |      |    |      |       |    |       |       |    |      |      |   |      |      |    |      |      |   |      |      |  |  |  |

| Autor               | Microscopía óptica (lupa binocular, microscopía de luz transmitida, microscopía de luz reflejada, microscopía de fluorescencia)   | Microscopía electrónica de barrido, de transmisión o microsonda electrónica   |
|---------------------|---|---|
|                     | Indica que observan dos capas, la que está en contacto con el mármol es de whewellitita y su espesor es de 5-10 $\mu\text{m}$ y la superior (50-80 $\mu\text{m}$ ) de weddellitita presenta abundantes partículas de ocre. En la inferior se pueden observar fenómenos de craquelado.   |   |
| Calia et al. (2011) | <p>Microscopía óptica de luz polarizada</p> <p><b>Muestras de la catedral en Altamura (Bari):</b><br/> Muestra 1AC: imagen tomada con luz reflejada. Capa de pintura que contiene ocre y que cubre directamente el sustrato de piedra.<br/> Muestra 2AC: imagen tomada con nícoles cruzados. Capa amarillenta de 50-100 <math>\mu\text{m}</math>, que está directamente en contacto con el sustrato.</p> <p>Muestra 3AC: imagen tomada con nícoles cruzados. Capa con espesor variable entre 50-150 <math>\mu\text{m}</math>. Reconocen partículas esporádicas muy pequeñas rojas y negras. Dice que un nivel delgado de yeso cubre la pátina que está también afectada por microfisuras perpendiculares a la superficie y que están rellenas de material de reprecipitación (calcita y yeso).</p> <p><b>Muestra de la Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo (Lecce):</b> imagen tomada con nícoles cruzados. Capa de 20-60 <math>\mu\text{m}</math> que está muy adherida al sustrato. Se encuentra debajo de polvo atmosférico un depósito superficial de yeso.</p> <p><b>Muestra del rosetón de la iglesia de Santa Elisabetta (Lecce):</b> imagen tomada con nícoles paralelos. Presencia de una lechada de cal que contiene ocre.</p> <p><b>Muestra de la pátina de la iglesia de San Giorgio en Melpignano:</b> imagen tomada con nícoles cruzados. Fina capa compuesta principalmente de cristales de yeso sobre un acabado multilaminado. El espesor de estas dos capas conjuntamente es de 100 <math>\mu\text{m}</math>. Fuertemente adherido al sustrato. Observan partículas finas rojas, probablemente de minerales de la arcilla y óxidos de Fe, como los principales componentes de un pigmento ocre. Estructura microcristalina. Bajo este acabado hay otra capa de color blanquecino con luz reflejada y gris-negro con luz transmitida con estructura no cristalina.</p> | <p>Muestra 2AC: concentración comparable (equiparable) de Si, Al y Fe en toda la pátina. Presencia de partículas ricas en Fe homogéneamente distribuidas en una matriz de aluminosilicatos. También detectan S y Cl pero solo en la capa exterior. Además indican que la presencia conjunta de P junto con Cl podría provenir de la aplicación de caseína.</p> <p>Muestra 3AC:<br/> Muestran mapas de distribución de elementos: Si, Al, Fe, P y Cl</p> <p><b>Muestra de la Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo (Lecce):</b><br/> Muestran mapas de distribución de elementos: Si, Al Fe y P.<br/> También detectan pequeñas cantidades de Mg y K. Los puntos ricos en P señalan que se corresponden con aglomerados de P procedentes de la composición original del sustrato pétreo.</p> <p><b>Muestra de la pátina de la iglesia de San Giorgio en Melpignano:</b><br/> Muestran mapas de distribución de elementos: Si, Al, Fe y P</p> |

# **ANEXO III**



## **ANEXO III.a**

**Recopilación de las hipótesis sobre el origen de las pátinas estudiadas por diversos autores, así como las evidencias utilizadas para plantear o sostener la hipótesis**





**Recopilación de las hipótesis sobre el origen de las pátinas estudiadas por diversos autores, así de como las evidencias utilizadas para plantear o sostener estas hipótesis.** Nota aclaratoria: No se incluyen las conclusiones obtenidos como resultado del estudio realizado para la presente tesis. En la columna de monumento a veces se refieren piezas arqueológicas u otro tipo de artefacto.

| Autor                                     | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias  |
|---|--|---|---|
| Liebig (1853)                             | Partenón (Atenas, Grecia)  | Biológico por actividad de <b>líquenes</b>  | No consultadas, datos tomados del resumen de Fassina (1989).  |
| Cipriani y Franchi (1958)                 | -Coliseo (Roma, Italia)<br>-Arco de Constantino (Roma, Italia)   | No indican el origen como tal, hablan del origen de la whewellitita (el principal componente): por <b>actividad de vegetación y líquenes</b> .  | La misma presencia del mineral que fue explicado por otros autores Liebig (1853) y Schkatelow (1907) como debido a la actividad de líquenes.  |
| Knoll (1968)                              | Estatua de San Marcos (Florenia, Italia)   | El ácido oxálico es producido por la descomposición de la materia orgánica usada como un tratamiento de superficie.   | No consultadas, datos tomados del resumen de del Monte et al (1987)   |
| Alunno Rossetti y Tabasso Laurenzi (1973) | -Arco de Trajano (Benevento, Italia)<br>-Catedral de San Petronio (Bologna, Italia)<br>-Catedral de San Giacomo (Roma, Italia)<br>-Coliseo (Roma, Italia)  | No indican el origen como tal, hablan del origen de los oxalatos de calcio. <b>Inicialmente exponen tres hipótesis:</b><br>-formado en pared celular de líquenes, hongos microscópicos y algas,<br>-obtenido a partir de carbohidratos e hidrocarburos a partir de catalizadores metálicos. Aquí apuntan que las condiciones de reacción son muy difíciles que sucedan en un monumento,<br>-uso de ácido oxálico para conservar la piedra caliza.<br><br><b>Tras el estudio</b> indican que los oxalatos se formaron por: acción pedogénica, en particular <b>líquenes</b> , hoy prácticamente extintos.          | <b>Inicialmente:</b> aportan referencias de diversos autores y, para la tercera hipótesis, además de estas referencias, señalan el hecho de que en el mercado existen tratamientos elaborados a base de ácido oxálico u oxalato. Indican que en el pasado se podrían haber utilizado mezclas de sustancias naturales capaces de transformarse en esta sustancia por fenómenos de lenta oxidación.<br><br><b>Tras el estudio</b> no encuentran restos de líquenes, de ahí, que indiquen que no existen |
| Guidobaldi et al. (1982, 1984)            | Arco de Tito (Roma, Italia), Arco de Séptimo Severo (Roma, Italia), Arco de Constantino (Roma, Italia), Columna de Trajano (Roma, Italia), "Colonnace" en el Foro de Nerva (Roma, Italia), Templo de Saturno (Roma, Italia), Templo de Rómulo (Roma, Italia), Relieve de Paris -colección Ludovisi- (Roma, Italia) | Hablan de la existencia de varias capas, entre ellas, de un tratamiento artificial de silicatos realizado en el siglo XIX o después de este. En cuanto al origen de la pátina objeto de este estudio y anterior al tratamiento no lo indican como tal, pero sí hablan del origen de los oxalatos de calcio. En todo caso sería <b>artificial</b> ya que señalan que los oxalatos de calcio son el resultado de la reacción química entre la calcita y un compuesto como el ácido oxálico o el ácido oxálico potásico. Y creen que estos compuestos provendrían de <b>productos</b> utilizados <b>para pulir</b> . | Hacen una descripción detallada de cada una de las capas pero no relacionan las evidencias con su hipótesis sobre el origen sino que dan directamente los resultados de su interpretación. En la introducción si que señalan que han visto marcas dejadas por la brocha.  |
| Del Monte y Sabbioni (1983)               | Catedral de Santa Maria dell'Assunta e iglesia de Santa Fosca (Venecia, Italia)  | Transformación del ácido oxálico, procedente de las <b>algas</b> cianofitas, que en presencia de un substrato carbonático precipita en forma de oxalato cálcico bihidratado.  | No habla de pátina como tal si no de un depósito de weddellitita. La precipitación de weddellitita todavía es activa y encuentran algas vivas.  |

| Autor                  | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|------------------------|---|--|--|
| Franzini et al. (1984) | Iglesia de San Martino (Luca) y cerca de 60 monumentos que no específica en Pisa (Italia) y proximidades: Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia | <p>Relacionan el origen de la pátina únicamente con el de los oxalatos.</p> <p>Hipótesis:</p> <p>-Empleo de un aceite hecho a base de plantas ricas en ácido oxálico, del genero <i>Rumex</i> u <i>Oxalis</i>.</p> <p>-Debido a un ataque de la piedra por líquenes.</p> <p><b>-Degradación de ácido oxálico de sustancias orgánicas distribuidas sobre la superficie para protección o con un efecto estético.</b> El proceso puede ser espontáneo o favorecido por formas de vida inferior (algas, bacterias, hongos) o catalizado por enzimas presentes en la materia orgánica. Debe reaccionar o bien con el sustrato o con materiales como cal o carbonato de calcio en polvo, incluidos en la preparación ya sea de forma específica o a través de los contenidos del polvo atmosférico.</p> | <p>-Indican que no la encuentran válida porque en el análisis petrográfico no han encontrado cristales de oxalato con la morfología típica que aparece en las plantas y porque no justifica la fuerte adherencia de la pátina de oxalato al sustrato.</p> <p>-Excluyen esta posibilidad porque hay diferencias entre el depósito de oxalatos producido por líquenes y la pátina. Indican que cuando es causado por líquenes estos están vivos y que cuando mueren, como la adherencia no es buena, los depósitos de oxalatos se pierden. Observan la roca lisa y bien conservada sin señales de degradación. También indican que un proceso homogéneo sin alteración del sustrato podría ser debido a la actuación de algas. Pero añaden que en su caso no han encontrado oxalato de calcio en las muestras de algas analizadas.</p> <p>-Aspecto macroscópico de la pátina similar a un barniz</p> <p>-Preparan unas mezclas con clara de huevo y ácido oxálico. De todas ellas solamente en una precipita whewellita por lo que indican que no pueden saber que ha sido exactamente lo que ha inducido la precipitación en esa muestra pero que esto si demuestra que puede precipitar a partir de una sustancia orgánica.</p> <p>También indican que han encontrado wewhellita y weddellita sobre témperas de distintas edades de las que dicen están hechas a base de una mezcla de compuestos de calcio y diversos ligantes proteicos como huevo, caseína, sangre, leche. Por último citan a <b>Hutton y T aft (1965)</b> que mencionan la neoformación de weddellita en sedimentos ricos en sustancias orgánicas, durante un periodo de almacenamiento de dos años.</p> |

| Autor                       | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|-----------------------------|--|--|---|
| Franzini y Gratziu (1986)   | Nota sobre los oxalatos de calcio teniendo en cuenta investigaciones pasadas | <p>Relacionan el origen de la pátina únicamente con el de los oxalatos.</p> <p>No creen en una génesis puramente natural, si no que las transformaciones han debido ser consecuencia de una <b>aplicación artificial</b> aunque no saben cuándo y por qué fueron aplicadas las pátinas.</p> <p>Habrían sido la consecuencia de la degradación de un tratamiento orgánico utilizado como acabado o para proteger la superficie. En las condiciones ambientales de exposición al ambiente externo se podría haber producido una <b>oxidación espontánea</b>, muy <b>probablemente favorecida por la presencia de microorganismos del material orgánico</b>, en particular del material proteico con la formación de ácido oxálico.</p> <p>El ácido oxálico formado de este modo reaccionaría con el carbonato cálcico del sustrato calcáreo o con otros compuestos del calcio presentes por otros motivos (depósito atmosférico, añadidos de cal, etc) en el medio dispersante, precipitando oxalato de calcio criptocristalino en suspensión en un gel.</p> | <p>El oxalato se presenta en forma de granos cristalinos extremadamente pequeños lo que les sugiere que ha precipitado a partir de un medio coloidal en estado de gel por reacción de ácido oxálico y un compuesto de calcio.</p> <p>Indican al igual que en Franzini et al (1984) que han conseguido precipitar whewellita a partir de una mezcla de clara de huevo y cal aplicada en portas de vidrio y añaden que también han logrado weddellita por envejecimiento en placas de mármol blanco de "San Giulano".</p>   |
| Del Monte y Sabbioni (1986) | Catedral Reggio Emilia, Italia   | Debido a la presencia de <b>algas azules y líquenes</b> tanto epilíticos como endolíticos que transforman el carbonato cálcico del sustrato en oxalatos cálcicos.  | Indica que el fenómeno todavía sucede ya que estos organismos (vivos) todavía están presentes.  |
| Matteini y Moles (1986)     | Pátinas de oxalato cálcico sobre mármol                                      | <p>Por introducción directa por parte del hombre, formada a consecuencia de procesos químicos espontáneos o formada como consecuencia de procesos metabólicos de microorganismos.</p> <p>Los otros dos posibles orígenes parecen más plausibles ya que ambos se pueden desarrollar lentamente. En el segundo caso el proceso sería complejo al tratarse de la mineralización de una sustancia orgánica.</p> <p>No encuentran la tercera hipótesis muy alejada de la segunda pero para que se produjese necesitaría un mínimo de sustrato nutritivo orgánico que podría provenir de algún tratamiento de tipo film, que por su uso estético o protectorio se aplicaría en el pasado, o podría provenir del mismo material orgánico constituyente de la microflora acumulado con el tiempo.</p>  | <p>Sobre la primera indica que existen algunas referencias que hablan sobre el uso de ácido oxálico en algunos tratamientos del mármol (pulido, limpieza, etc.) pero que no es posible que un tratamiento directo con un reactivo de lugar a una pátina coherente. Las estructuras minerales se forman a partir de procesos lentísimos, espontáneos que se desarrollan en el curso de los años, o siglos. Un tratamiento directo, necesariamente veloz respecto a tales tiempos produciría oxalato de calcio pulverulento, incoherente.</p> <p>El segundo caso sería probable ya que se han encontrado restos de sustancias orgánicas en diferentes obras de arte (trazas de huevo, cola, aceite, etc.)</p> |

| Autor                   | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias   |
|-------------------------|--|--|--|
| Gratziu (1986)          | Muestras procedentes de monumentos de mármol romano  | Al igual que en Franzini et al. (1984) indica que el origen es debido <b>a la degradación de ácido oxálico de sustancias orgánicas distribuidas sobre la superficie para protección o con un efecto estético.</b>  | Indican que el análisis petrográfico confirma estas interpretaciones, debido al espesor grande de la pátina no imitado a una superficie de reacción, la composición constante y la estratigrafía que se repite en todo un monumento.   |
| Del Monte et al. (1987) | Tablas Palatinas de Matera, murallas de la ciudad de Gela, Arco de Trajano (Benevento), Arco de Constantino (Roma), Mausoleo de Teodoro (Ravena), Torre de la Campana (Chiusi), Catedral de Massa Maritima (Grosseto), Palacio comunal de Norcia, Abadía de S. Eutezio (Perugia), Abadía de Sassovivo (Perugia), Catedral de San Benedetto (Norcia), Catedral de Pienza (Siena), templo de Malatestiano (Rimini), murallas de Camerino, catedral de S. Petronio (Bologna) y en la Columna de los Franceses (Ravena). También en afloramientos naturales: Alpes Apuanos (Carrara), Monte Subasio (Asís) e isla Palmanova (La Spezia). | <p>Whewellita y weddellita se producen por la transformación penetrante del carbonato de calcio, ocurrida con la presencia de <b>líquenes</b> (o a veces de otros microorganismos como <b>algas azules y hongos</b>) que proveen del ácido oxálico necesario para la precipitación del oxalato de calcio.</p> <p>Sin embargo, teniendo en cuenta que el ácido oxálico puede provenir de la degradación en medios ácidos de productos que contengan polisacáridos o proteínas (suero, albúmina, caseína) dejan una puerta abierta a que hayan podido utilizarse tratamientos protectivos o estéticos usando estos productos y que hayan podido dar lugar a la formación de ácido oxálico por descomposición de la materia orgánica. Añaden que esto no debe ser tomado como una generalidad y que cada caso debe ser estudiado cuidadosamente teniendo un profundo conocimiento de los tratamientos históricos a los que se haya podido someter el monumento.</p> | <p>El espesor limitado del oxalato de calcio debe de estar relacionado con la poca penetración del hongo en la roca.</p> <p>En observación macroscópica presentan una superficie suave y uniforme que puede indicar un origen artificial pero que al observarse con el estereomicroscopio se observa que la superficie es porosa e irregular.</p> <p>A veces hay cristales de calcita separados del sustrato y embebidos por la costra de oxalatos lo que indica que no se puede considerar la capa de oxalatos como capa depositada si no que ha tenido que haber una transformación “dentro” de la piedra. Encuentran dentro de la pátina fragmentos de líquenes y otros fragmentos orgánicos (rizomas, hifas y esporas de hongos).</p> <p>Contra los autores que dicen que no se encuentran en la naturaleza argumentan que no se encuentran más porque se desarrollan más en paredes verticales y esto no es tan común en la Naturaleza y porque a la hora de hacer los análisis de rocas los mineralogistas y petrólogos eliminan la parte externa, más alterada, de la roca. En la discusión también indican evidencias para defender el origen biológico como el hecho de que la interfaz entre la capa de oxalato y el mármol es irregular en golfos y penetrativa. También consideran el hecho de que haya superficies con más de 20 capas y al haber encontrado polvo embebido indican que ha sido un proceso de transformación químico lento.</p> <p>A favor del origen natural indican que los monumentos estudiados son de distintas edades y no se pueden relacionar con un periodo artístico, un artista determinado una piedra determinada o un clima determinado.</p> |

| Autor                       | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias  |
|-----------------------------|---|---|---|
| Del Monte y Sabbioni (1987) | Refieren los monumentos estudiados en del Monte et al. (1987) | <p>Indican que los dos minerales aparecen químicamente puros y que los análisis SEM-EDAX muestran sólo pequeños porcentajes (no dicen cuales) de Si, Al, K, Na, S, Fe, Mg, Sr, Ba y Cl. Señalan que los datos químicos están de acuerdo con los difractométricos: Si, Al, K y Na deben de estar relacionados con cuarzo y feldespatos mientras que de Mg, Fe, Sr y Ba apuntan que se sabe que son intercambiables con el Ca, principal elemento de la pátina, y que el S está presente en el yeso. De la calcita consideran que proviene del sustrato.</p> <p>-El hecho de que las pátinas de oxalato, incluyendo la llamada "scialbatura", estén extremadamente distribuidas en monumentos, edificios históricos y afloramientos naturales indica en sí mismo que el fenómeno es natural y que no puede haber sido inducido por el hombre de forma directa ni indirecta.</p> <p>-La ausencia de separación entre la capa y el sustrato les hace excluir la posibilidad de que haya sido un tratamiento aplicado, así como lo hace el hecho de que los oxalatos se hayan formado por substitución metasomática de la calcita de la superficie original.</p> <p>-Concluyen, que como se encuentran líquenes y es conocido que uno de los mecanismos que emplean para colonizar la roca es segregar ácido oxálico, todas las pátinas de oxalatos, incluyendo la "scialbatura" proceden de la actividad de los líquenes.</p> <p>-En el caso de los monumentos del foro imperial de Roma, por ejemplo la Columna de Trajano y los arcos de Séptimo Severo y Constantino indican que la pátina se empezó a formar en un periodo cercano a la construcción del monumento y dejó de formarse en el siglo XIX, el periodo en el que la calidad del aire permitía a los líquenes prosperar y cubrir las superficies externas.</p> <p>-La whewellita y la weddellita se forman por la reacción entre el ácido oxálico expulsado por los líquenes y la calcita del sustrato que estos organismos colonizan a través de una transformación metasomática.</p> <p>-La presencia de las partículas arrastradas por el viento y los fragmentos de líquenes indican que se trata de un proceso muy lento.</p> <p>-Dicen que los líquenes son muy sensitivos a los compuestos gaseosos de azufre y los hidrocarburos ricos en ozono y que</p> | <p>-En donde la pátina está bien preservada se observan las marcas dejadas en la piedra por las herramientas de trabajo como el cincel lo que podría indicar que la pátina ha afectado a la piedra interiormente, que no es algo formado encima o aplicado, y que la pátina no se ha formado recientemente.</p> <p>-Frecuentemente encuentran en afloramientos naturales o ligeramente contaminados, líquenes incrustantes, vivos o muertos, asociados con la pátina, al igual que la presencia de microagujeros. Indica que la asociación existente entre estas pátinas y los agujeros y, entre las pátinas, los microagujeros y los líquenes no puede ser puramente casual.</p> <p>-No se puede separar los oxalatos de los carbonatos ya que están entremezclados, esto lo enfatizan porque afirman que tratamientos de cualquier tipo generalmente dan lugar a capas de pátinas que se separan fácilmente del sustrato.</p> <p>-Contienen inclusiones de pequeño tamaño a veces difíciles de identificar que contienen por un lado:</p> <p>-fragmentos orgánicos: principalmente líquenes de los que se conserva la parte medular. A veces es posible observar individuos enteros incorporados en la capa de oxalatos, aunque más frecuentemente se encuentran médulas de liquen, esporas de hongo, fragmentos de alga o algunas veces huevos de platelmintos distribuidos de forma aleatoria.</p> <p>-fragmentos inorgánicos: principalmente cuarzo, feldespato (usualmente feldespato potásico) y minerales menos comunes como piroxenos de Ca y micas de Fe y Mg. Todos estos minerales están relacionados con el viento y se incorporaron en la pátina durante su formación. Dice que esta hipótesis no se confirma sólo por la forma y tamaño de las</p> |

| Autor                       | Monumento                    | Origen pátina  | Evidencias  |
|-----------------------------|------------------------------|--|---|
|                             |                              | por ello han desaparecido de los núcleos urbanos grandes.  | partículas sino por su distribución dentro de la capa ya que se encuentran principalmente en la zona externa.   |
| Alessandrini et al. (1988)  | Certosa de Pavia, Italia     | <p>Origen artificial, debido a <b>dos operaciones en el tiempo</b>, la primera caracterizada por la <b>capa de oxalatos</b> y la segunda por una <b>capa de sílice amorfa</b>.</p> <p><b>Capa de oxalatos:</b> tratamiento <b>artificial</b> a base de una sustancia orgánica aplicado con un objetivo protector o puramente estético.</p> <p><b>Capa de sílice amorfa:</b> plantean la hipótesis de que se trata del producto de formación de un silicato (silicato de potasio) aplicado con un propósito conservativo. A éste se le añadieron pigmentos de Fe probablemente para reproducir la pátina natural.</p> | <p>La presencia de marcas de trabajo (escalpelo, martillo de cantero, etc.) excluyen que sea el pulido el causante de la presencia de oxalatos. No pueden estar por la reacción de un producto extraño sobrepuesto al sustrato, ya que no se observa una superficie de reacción las dos superficies están claramente separadas y los cristales de oxalatos no penetran en los espacios intergranulares de la calcita del sustrato. Tampoco son debidos a la actividad vegetal o de líquenes, ya que no se encuentran organismos vivos y la difusión de la sustancia coloreada por todo el sector examinado.</p> <p>Cita a Franzini et al. (1984).</p> <p>Aunque no encuentran una línea de separación clara entre las dos capas indican que puede ser debido a que el segundo tratamiento ha podido penetrar a través de la porosidad del primero ya que ésta es alta. Por documentación histórica señalan que esta capa fue aplicada entre los años 1905-1926 en intervenciones de restauración.</p> |
| Alessandrini et al. (1989a) | Catedral de Cagliari, Italia | <p>Plantean la hipótesis de que pueden ser originadas por un tratamiento de silicatización utilizado en el siglo XX.</p> <p>La cal como componente de la pátina podría dar lugar a los iones Ca necesario para la formación del oxalato de calcio. El silicato alcalino o la sílice gelatinosa podría ser la responsable de la formación del silicato amorfo.</p>  | <p>La pátina presenta las mismas características sobre diferentes sustratos (caliza, mármol, piedra volcánica). En todas las pátinas hay presencia de silicio.</p> <p>Descartan la hipótesis biológica (líquenes) por la ausencia de estos y también indique que no es probable que estuvieran en el pasado y luego se perdieran porque en toda el área de Cagliari está muy extendida.</p> <p>Sobre el tratamiento artificial indican que los tratados antiguos que hablan de la aplicación de tratamientos están más dedicados a escultura y que no parece que hayan utilizado estos métodos para paramentos de grandes dimensiones. Además</p>   |

| Autor                   | Monumento                               | Origen pátina   | Evidencias   |
|-------------------------|---|---|--|
|                         |   |   | <p>consideran que el objetivo de igualar el color antiguo no tenía sentido cuando se trataba de hacer un paramento nuevo que se igualar con el antiguo. Tampoco se asemejan a aquellas pátinas que llevan puzolana.</p> <p>Indican que se sabe de la existencia de un tratamiento a base de silicatos que se aplicaba en el primer cuarto del siglo XX y que aunque no ha sido correlacionado con la presencia de oxalatos si ha sido encontrado asociado a estos. La silicatización ha sido documentada en la Cartuja de Pavia por los mismos autores, donde también había película de oxalatos.</p> <p>Indican que la silicatización pasó a ser común en Italia y, es por eso, que a lo mejor no quedo documentada en los trabajos realizados en la catedral. También indican que habría que comprobar si de hecho el azúcar o la melaza podrían ser la fuente de materia orgánica (a través de un mecanismo a verificar) que podría dar lugar a los iones de oxálico.</p> |
| Amadori et al. (1989)   | Palacio Ducal, Urbino, Italia           | Probablemente se trate de un tratamiento protectivo antiguo con materiales de naturaleza orgánica que se han transformado sucesivamente en los oxalatos (anterior a 1639).  | Extensión homogénea, ausencia de trazas biológicas y la existencia de una tradición en la aplicación de tratamientos conservativos sobre los materiales pétreos del Palacio Ducal.   |
| Appolonia et al. (1989) | Frescos de la Catedral de Aosta, Italia | <p>Plantean la hipótesis de que la pátina estaría formada por una primera <b>aplicación de cal</b> o agua de cal, una segunda aplicación de <b>yeso ligado a cal</b> y una tercera <b>aplicación de yeso y caseinato de calcio o yeso, y caseína más cal</b>.</p> <p>Indican que la sal con más probabilidades de formarse en condiciones ambientales según los estudios consultados por ellos es la whewellita. Descartan que el ambiente alpino sea el que haya causado que se forme weddellita porque en otros estudios realizados en su laboratorio se ha demostrado que este ambiente no impide la formación de whewellita. Por ello estiman que la precipitación de weddellita debe ser el resultado del proceso de descomposición de la caseína. Esta hipótesis permite explicar la formación de la sal menos probable al no tener que reaccionar directamente el ácido oxálico con el</p> | <p>Indican que determinan una sustancia proteica en una de las zonas de la pátina en el estudio realizado en sección estratigráfica. Y que con un método inmunológico (coloración con rojo Ponceau) determinan que se trata de caseína.</p> <p>El área donde se encuentra la weddellita es poco propicia al desarrollo de líquenes. La weddellita en algunos casos se encontraba sobre un material artificial.</p>   |



| Autor                             | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias   |
|-----------------------------------|--|---|--|
|                                   |  | <p>calcio. Después elaboran varias hipótesis subsecuentes indicando que es posible que exista un ciclo de descomposición donde actúen bacterias que favorezcan la descomposición de la proteína, que la reacción podría haber sido catalizada por una encima específica o por otra parte que un estudio sistemático de todos los descubrimientos podría poner en evidencia que la whewellita es el producto secundario de reacciones de disolución y recristalización de la weddellita. Dicen que todas estas hipótesis están basadas en la cinética de los oxalatos pero que también se podría tener en cuenta a la contaminación, ya que se ha referido que existen moléculas de síntesis orgánica con o dos más átomos de carbono que se depositan por la noche y que al despuntar el sol se descomponen muy rápidamente. Estas moléculas podrían dar origen al ácido oxálico.</p> |  |
| Bralia et al. (1989a)             | Fuente "Gaia" de Siena, Italia   | No indican el posible origen pero sí que las condiciones dadas en la fuente favorecen que precipite el término inestable la weddellita y que este no se transforme en whewellita y excluyen que el proceso esté activo.   | La capa de yeso se encuentra sobre la capa de oxalatos. Señalan que quizás el yeso favorece la no transformación al término estable.   |
| Caner y Boke (1989)               | Templo de Zeus, Euromos (área rural), Turquía<br>Templo de Augusto, Ankara (área contaminada), Turquía | Atribuyen el origen a la actividad de <b>líquenes</b> .   | Presencia de líquenes en el templo de Zeus. Citan estudios que atribuyen su presencia al metabolismo de algas u hongos.  |
| Caponi y Codacci-Pisanelli (1989) | Catedral de Lucca, Italia (pórtico de S. Martino)  | Uso de aceites y/o sustancias grasas protectoras aplicadas en la superficie de la piedra.   | <p>-No encuentran presencia de líquenes sobre toda la fachada en las fotografías históricas del edificio que consultan.</p> <p>- A partir de los documentos que consultan creen que se le pudo aplicar un tratamiento protector con aceite o similar.</p> <p>-Sobre la hipótesis artificial de usar el "rojo de huevo", les parece extraño que en una época en la que el huevo era un alimento primario se utilizará en grandes cantidades para los monumentos.</p> <p>-También rechazan la hipótesis de que el origen del oxalato sea por la reacción de productos utilizados para pintar la piedra ya que consideran que no era probable que se utilizara un mármol costoso y de difícil empleo para que luego se pintara sobre él.</p> <p>- En la técnica escultórica se ha utilizado el aceite de linaza o aceites varios y que el aceite tiende a</p> |

| Autor                      | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|----------------------------|---|--|--|
|                            |   |  | <p>oscurecerse y a oxidarse con el tiempo.</p> <p>- Aunque actualmente se usa el oxalato para la limpieza del mármol éste no se obtuvo como producto químico hasta el inicio del siglo XIX, pero que sí se sabe que se utilizaba el aceite de “acetosella”. Esta planta contiene cierta cantidad de ácido oxálico. No saben si el ácido que contiene el aceite de esta planta habrá conferido al mármol este estrato de oxalato pero si que saben que en algunos edificios está documentada la compra de este aceite para untar el mármol durante la puesta en obra (en particular en San Petronio de Bolonia).</p> <p>- En San Martino di Lucca los espesores son notables en la partes trabajadas, lo que para ellos avala que la formación de las sales de oxalato fuera favorecida por la aplicación repetida de tratamientos a base de aceite. Es posible que el tratamiento fuera a base de aceite o de grasa, podría haberse preferido la grasa ya que el aceite se oxida, en algunos casos podría tratarse de grasa común de animal como la manteca de cerdo. Indican que para un edificio grande sería necesitaría una cantidad relativamente baja de manteca de cerdo.</p> |
| Chiari et al. (1989)       | Whewellita sobre mármol obtenida a través de cultivos de hongos (Deuteromiceti) | Demuestran que se pueden formar pátinas de oxalato por la actividad de microorganismos pero no especifica si en las pátinas encontradas en edificios tienen este origen u otro. Hacen crecer los hongos con glucosa y sacarosa y en los cultivos introduce las placas de mármol. | Precipita whewellita. Algunas placas adquieren un color amarillento. Sin embargo, se diferencia de la pátinas naturales (se refiere a las encontradas y no realizadas por ellos) en que los cristales precipitan de forma perpendicular a la superficie de la piedra y no en capas paralelas a esta.   |
| Del Monte y Ferrari (1989) | Descripción de pátinas encontradas en afloramientos naturales (Alpes Apuanos)   | Colonización de la superficie por <b>líquenes</b> (salvo casos particulares).  | Por su composición (los líquenes producen ácido oxálico con lo que perforan químicamente), por las relaciones con el substrato, por la difusión en varias áreas geográficas, por su carácter que se asemeja a un sedimento atípico formado en plazos muy largos y en varios plazos.  |
| Fassina (1989)             | Resumen de trabajos previos   | Tras este resumen plantea dos hipótesis de mecanismos de formación:<br>- Considera la <b>formación directa sobre la superficie como el mecanismo más probable</b> . La fuente del calcio sería el mismo substrato lapídeo que por lo general es de naturaleza                    |  |

| Autor                | Monumento                               | Origen pátina  | Evidencias  |
|----------------------|---|--|---|
|                      |   | <p>carbonática o por las fracciones de sales de calcio contenidas en la atmósfera. Indica que la película compacta y sutil puede ser debida al primer caso mientras que la película de mayor espesor o mezclada con depósitos atmosféricos al segundo.</p> <p>En cuanto al origen del <b>ión oxalato</b> puede ser:</p> <p>1) Por introducción directa relacionada con operaciones de pulido o aplicación de pátinas. Esta hipótesis no explica la cohesión de la película ya que cuando se aplica ácido oxálico de forma directa éste precipita en forma pulverulenta y no compacta. Pero quizás con la ayuda de actividad microbiológica se podría sostener.</p> <p>2) <b>Por descomposición química espontánea de materiales orgánicos complejos aplicados por el hombre.</b> Indica que es muy probable, ya que se utilizan muchos tratamientos de características filmógenas.</p> <p>3) por <b>procesos metabólicos de microorganismos.</b> Añade que sería necesaria una <b>fuentes de alimentación</b> para estos microorganismos y ésta podría ser la <b>sustancia orgánica aplicada por el hombre.</b></p> <p>-Deposición de particulado atmosférico que contenga oxalato de calcio.</p> <p>Indica que siempre ha sido descartado por la falta de datos de la presencia de este componente en la atmósfera y que es difícil su demostración ya que requiere una investigación seria sobre la composición del particulado. Hasta ese momento indica que ha sido analizado en base a la presencia de compuestos solubles y que si se encontrara en la atmósfera habría que indicar también de donde proviene, que pudiera ser de la reacción del ácido oxálico, quizás derivado de hidrocarburos oxigenados e emitidos en procesos industriales, con el carbonato de calcio que se sabe existe en la atmósfera.</p> | <p>En cuanto al origen del <b>ión oxalato</b> las evidencias son:</p> <p>1) Película cohesionada.</p> <p>2) Cita las afirmaciones de autores anteriores que apoyan esta hipótesis.</p> <p>3) También cita a distintos autores e indica que algunos sólo han indicado la actividad de líquenes y que podría ser generado por otros procesos metabólicos.</p> <p>-Indica que este mecanismo sería un proceso reciente y que la película de oxalato es un fenómeno bastante antiguo.</p> |
| Favali et al. (1989) | Catedral y Baptisterio de Parma, Italia | -No encuentran relación evidente entre los microorganismos y líquenes y la pátina de oxalatos.   | -No es posible atribuir su presencia a líquenes extintos porque no se han encontrado trazas de una antigua presencia de líquenes, tampoco lo justifica el hecho de que sólo se haya encontrado en la zona del transepto ya que la piedra es igual a la del resto del monumento. Indica que aunque sí se ha probado que los hongos y líquenes secretan ácido oxálico no  |

| Autor                           | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|---------------------------------|--|--|---|
|                                 |  | <p>-Creen que es posible que su origen quizás se deba a un tratamiento de silicatización.</p>  | <p>se ha probado que den lugar a una película homogénea y compacta.<br/>         -Indican que la presencia de Si puede relacionarlo con un tratamiento de silicatización, como dicen algunas fuentes, pero que no pueden afirmar que en modo definitivo esta hipótesis.</p>   |
| Gratzu y Melucco Vaccaro (1989) | En base a resultados y estudios de diferentes trabajos | <p>En su modelo interpretativo indican que se trata de una pátina <b>artificial</b> de embellecimiento, para dar tonalidad y proteger la superficie de la piedra.</p> <p>Creen tras sus observaciones que debe de tratarse de una <b>sustancia proteica como caseína, cola, clara de huevo, etc.</b> En cuanto a aceites o grasas los análisis de las superficies antiguas han dado solamente trazas no significativas de oxalatos por lo que consideran que es más probable el uso de una sustancia proteica aunque no descartan del todo la otra opción.</p> <p>En los monumentos estudiados encuentran que la capa de oxalatos tiene un efecto protector y que en el caso de que existan líquenes el oxalato producido por estos está siempre poco cohesionado para poder resistir la acción del lavado. En una iglesia (S. Martino en Lucca) sobre la capa de oxalatos se encuentra un dorado, indica que si se toma en cuanto la teoría natural resulta difícil de explicar que el particulado atmosférico haya penetrado debajo de la capa de dorado o que se haya desarrollado los líquenes allí sin dañar el dorado.</p> <p>Señalan que en esta misma iglesia encuentran una capa de oxalato sobre serpentinita y mármol, pero que mientras que en la serpentinita es incoloro en el mármol es amarillo lo que creen no es debido al desarrollo de una pátina natural si no a la aplicación de diferentes tratamientos. En otro caso (fresco en Mantua) encuentra que el bol usado en la preparación es rico en oxalato de calcio (whewellita) y creen que esto es debido a la mineralización de la cola utilizada para fijar el pigmento en este caso azurita y que no encuentran una posible explicación "natural". Otro caso lo encuentran en la pátina de la columna del templo de Vespasiano en el que encuentra una capa en la que el oxalato es la matriz en la que se encuentra el ocre (y no azurita como en el otro caso) por lo que considera</p> | <p>Indican que la teoría de que la pátina no se puede correlacionar con un único monumento ya que está muy extendida (es decir no está ligada a una época o a un periodo histórico-cultural) no es correcta y que si ellos lo interpretan bien esto querría decir que la pátina de la Columna Trajana (por ejemplo) es indistinguible de la Antonina (por ejemplo) cuando ellos han observado que si lo son.</p> <p>Se basan en que es posible la transformación natural de sustancias orgánicas en oxalato de calcio, un mineral que se encuentra raramente en la naturaleza pero de forma muy abundante en obras de arte y en que éste fuese usado antiguamente para tratar la superficie de los monumentos con productos que fuesen susceptibles de mineralizarse en oxalato.</p> <p>Indican que en pinturas murales han encontrado oxalatos en las capas de color negro y azul que son pigmentos que necesitan un ligante para ser aplicado mientras que en los colores que se aplican directamente no lo han encontrado. En pocas ocasiones se encuentra en todos los colores y en este caso lo explican siguiendo a que en el caso de la "Venere del Botticelli" indica que esto es debido a la costumbre en el pasado de reavivar los colores con cola o clara de huevo. En las pinturas murales con témpera (con un ligante orgánico para el pigmento) siempre se encuentra el oxalato cálcico (whewellita y weddellita) en todos los colores.</p> <p>Indican que existe una prueba (por comunicación personal) de la transformación de una sustancia</p> |

| Autor                | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias   |
|----------------------|---|---|--|
|                      |   | que debió de ser aplicado un producto que actuó como ligante y que después pasó a ser whewellita.   | <p>proteica utilizada en torno al año 1950 en la villa de “Napole” en la isla de Elba, en concreto la témpera utilizada para rehacerlas.</p> <p>Además indican que una mezcla de clara de huevo, trazas de óxido de calcio y de hidróxido de calcio aplicados en un vidrio portaobjetos y situado en el exterior ha dado lugar tras dos semanas a la formación de whewellita.</p> <p>Rebaten la afirmación de otros autores de que no existen pruebas históricas, es decir documentos que hablen sobre como tratar la superficie pétreo, apuntando que existen numerosas formulaciones y consejos prácticos en códices y textos antiguos y que en la mayoría de ellos se citan sustancias como el huevo, la caseína y colas varias.</p>  |
| Gratzu et al. (1989) | Mausoleo de Halicarnaso (Calia, Turquía) Conservado en el Museo Británico | <p>-El origen fosfático de la pátina podría ser un caso aislado pero quizás tenga que ver con el uso de técnicas propias de la cultura griega por lo que indican que sería recomendable compararlo con monumentos romanos para ver las posibles relaciones entre el mundo griego y el romano (indican un par de ejemplos romanos: el Ara Pacis y una columna situada en el Templo de Vesta en Roma)</p> <p>-La pátina de naturaleza fosfática debió de utilizarse como base del pigmento. Consideran que se debió de utilizar un producto rico en fósforo como: caseína, orina, guano y el blanco de huesos. De los cuatro creen más probable el uso de <b>guano</b> o de <b>blanco de huesos</b> pero indican que no pueden afirmar en esa etapa de la investigación cuál podría ser.</p> <p>-El resto de capas las describen como de policromía a excepción de una capa que se encuentra sobre la capa fosfática que es rica en whewellita y que a veces también contiene fosfato.</p> <p>-De esta capa indica que puede ser consecuencia de la aplicación de una sustancia a base de un producto natural sobre el mármol para proteger o embellecer la superficie.</p> | <p>-La pátina se encuentra tanto en fragmentos enterrados como no enterrados por lo que desechan que sea producto de una reacción transcurrida durante el enterramiento.</p> <p>-Se encuentra debajo de la policromía antigua.</p> <p>-La transformación del posible producto debió de ser muy lenta porque hay signos de fenómenos de epigenización del fosfato en la calcita del mármol.</p> <p>-La caseína y la orina parecen no tener fósforo en la cantidad suficiente como para dar lugar a las concentraciones que detectan con SEM, por lo que creen más posible el uso de blanco de huesos, utilizado en la época y el guano del que, sin embargo, sólo se conoce su uso en la época en medicina.</p> <p>-Debido a su homogeneidad y a su efecto protector en particular cuando en vez de sobre el mármol está aplicada sobre pigmentos y por su composición.</p> |

| Autor                  | Monumento                 | Origen pátina   | Evidencias   |
|------------------------|---------------------------|---|--|
| Kouzeli et al. (1989)  | Partenón (Atenas, Grecia) | <p>-Para la capa marrón-naranja indican que su presencia puede ser debida a la <b>acción humana</b>.</p> <p>Teniendo en cuenta que esta capa se encuentra sobre partes de escultura rotas que cubre algunos grafitos de los cuáles el más antiguo es de 591 d. C. que los canalones del suelo también están patinados y que debieron ser realizados en la época bizantina junto con la fecha de construcción de la escalera (527-565 d. C.) plantean la hipótesis de que la aplicación de este tratamiento ocurrió durante la transformación del templo en una iglesia en los tiempos de Justiniano I (483-565 d. C.)</p> | <p>-La gran extensión de las capas (observan, consultando diversas fuentes, que en el pasado era mayor).</p> <p>-Su aparición sistemática en diversos monumentos de mármol en diferentes regiones (Atenas, Roma, Venecia)</p> <p>-El espesor uniforme de la capa.</p> <p>-La necesidad de presencia de sustancias orgánicas nutricionales en la superficie del mármol para los microorganismos</p> <p>-La ausencia de capas que contengan fosfatos u oxalatos en construcciones posteriores del Partenón que han sido expuestas a las mismas condiciones ambientales durante un largo periodo (p.ej. escalera).</p> <p>-La ausencia de estas capas en las marcas de impacto dejadas por los obuses de Morosini (1687)</p> <p>-La diferencia de composición entre esta capa naranja y la que se encuentra en cantera.</p> <p>-La presencia de P junto con su distribución uniforme que está, quizás, relacionada con el uso de algún material que contuviese P (por ejemplo, leche, cola de hueso, etc.)</p> <p>-La presencia de sales oxálicas probablemente debidas al uso de agua de acedera o debido a la reacción del mármol con productos de la degradación de sustancias orgánicas, aunque también indica que la presencia de oxalatos puede ser debida a la actividad de líquenes pero dice que este aspecto está todavía en estudio.</p> |
| Krumbein et al. (1989) |                           | <p>Hablan de distintos tipos de pátinas, barnices y costras que pueden tener distintos orígenes.</p> <p>Logran cristalizar oxalatos a partir de cultivos de hongos sobre roca pero indican que en muchas ocasiones las películas de oxalato en monumentos no son de origen biológico sino que consideran que <b>deben de ser el producto final de medidas protectivas</b> utilizadas en tiempos medievales y por artesanos antiguos para restaurar y proteger los monumentos por medio de pinturas y tinciones correctivas.</p>   | <p>-Demasiado regulares y demasiado extendidas para ser de origen biológico</p> <p>-Las costras y películas biogénicas coloreadas tienen tendencia a estar irregularmente distribuidas y a tener diferencia de forma y color en las localidades cercanas.</p>  |

| Autor                        | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias   |
|------------------------------|---|---|--|
| Lazzarini y Salvadori (1989) | Catedral de Verona (Italia) e Iglesia de S. Zeno (Verona, Italia) | Basan también su explicación en la existencia o no de oxalatos de calcio. Hacen una revisión de los trabajos hasta la fecha y discuten la hipótesis biológica de Del Monte y Sabbioni. Creen que el origen es <b>artificial, y lo atribuyen a tratamientos protectivos antiguos</b> pero dejando abierta la posibilidad de la actuación de microorganismos para la transformación de calcio caseinato en oxalato de calcio. | <p>Para discutir la hipótesis basada en los líquenes indican:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Que los líquenes crecen en un mosaico de diferentes especies y que no todas ellas tienen la misma capacidad de generar oxalatos lo que les hace preguntarse como pueden dar lugar a una capa homogénea de estos.</li> <li>-Que los detalles de las esculturas no se ven cuando están cubiertos de líquenes pero que cuando hay pátina si son visibles.</li> <li>-Que hay otros organismos que pueden ser fuente de ácido oxálico como hongos y bacterias.</li> <li>-Que el fenómeno de "pitting" no está siempre asociado con pátinas de oxalato y que es común en cualquier superficie calcárea expuesta al agua de lluvia.</li> <li>-Que el origen de los oxalatos de calcio en bronce y pinturas es muy difícil que sea biológico ya que el calcio no se encontraría en cantidad suficiente para dar lugar a los oxalatos</li> <li>-Que el color y la presencia de ocre no se puede explicar por un origen biológico y</li> <li>-que la ausencia clara de separación entre la pátina y el sustrato no puede ser argumento para el origen biológico ya que al aplicarse el tratamiento este puede haber penetrado a través de los poros y de los límites cristalinos de los cristales de calcita de un mármol ya deteriorado.</li> </ul> <p>Además de estas consideraciones señalan que se han encontrado oxalatos de calcio en el interior de edificios, que de los organismos citados como productores de ácido oxálico no todos son capaces de segregarlos ya que, por ejemplo, las algas verdes acumulan oxalatos intracelulares que no están en contacto con el sustrato y por último que otros investigadores no han encontrado oxalatos en afloramientos naturales.</p> |

| Autor                        | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias  |
|------------------------------|---|--|---|
| Lazzarini y Salvadori (1989) | <p>Arco de Tito, Roma , Italia</p> <p>Iglesias de S. Maria Assunta y S. Fosca, Torcello, Venecia, Italia</p>  | <p>Vinculan su origen a un tratamiento protectivo antiguo e indican que sirve para demostrar que no todas las pátinas contienen oxalatos. La lata cantidad de fósforo, creen que podría ser explicada por la acumulación de este elemento debido a la presencia de algas.</p> <p>Indican que no son pátinas como tal porque los cristales de oxalato se encuentran adheridos al talo del liquen y que cuando este muere se desprenden.</p> | <p>También presentan un ejemplo de oxalatos encontrados en las iglesias de S. Maria Assunta y S. Fosca (Venecia, Italia), que son producidos por líquenes, al observarlos con SEM los depósitos no son homogéneos (se concentran alrededor de la superficie del talo) y no son adherentes al substrato perdiéndose cuando el organismo muere.</p> <p>Existen marcas de brochazos y ausencia de restos biológicos. Indican que no es la capa de pintura original ya que está sobre la policromía y en muchas ocasiones penetra en sus fisuras. La presencia de P y weddellita les sugiere que se trata de un tratamiento a base de caseinato de calcio. Indican que se debió usar calcio caseinato y no caseína, a parte de porque es un producto conocido y utilizado como pegamento no solo en piedra si no en otros materiales, porque aportaría el Ca necesario para la transformación. Esta transformación podría llevarse a cabo por medio de microorganismos capaces de hidrolizar la caseína (p. ej. bacterias: <i>Pseudomonas</i>, <i>Bacillus</i>, <i>Clostridium</i>, hongos: <i>Aspergillus</i>)</p> <p>Resultados de SEM y microscopía óptica</p> <p>Resultados de SEM y microscopía óptica</p> |
| Mariottini et al. (1989)     | Recopilación de toda la información existente sobre el estudio de distintas superficies llevadas a cabo en el <i>Laboratori di Prove sui Materiale e di Chimica del Istituto Centrale per il Restauro</i> (Roma) hasta 1989. Ver tabla 9 (pág. 70). | <p>Sopesan distintas hipótesis:</p> <p>-Formación a partir del ácido oxálico presente en la atmósfera.</p> <p>-Otras hipótesis como ser el producto del metabolismo de algas, hongos y líquenes; la transformación oxidativa de la sustancia orgánica o los <b>tratamientos con ácido oxálico</b>.</p>   | <p>-La rechazan porque debería formarse actualmente.</p> <p>-Indican que son probables aunque los resultados experimentales han demostrado que la formación rápida de oxalato de calcio sólo ha ocurrido por la aplicación directa de ácido oxálico.</p> <p>Quizás las otras sustancias probadas si que lleven a</p>  |



| Autor                      | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|----------------------------|---|--|--|
|                            |   |  | <p>la formación de oxalato cálcico pero podría tratarse de un proceso lento.</p> <p>En cuanto a la aplicación directa pudo ser aplicada utilizando en la época preindustrial plantas del género Rumex o "l'Oxalis acetossella" llamada por Plinio, "Oxis". También indican que en los procesos pasados de pulido y en los actuales en los que se utiliza ácido oxálico se utiliza cera o aceite por las propiedades lubricantes y que estos últimos podrían ser los causantes del color marrón-dorado.</p>   |
| Mazzeo et al. (1989)       | Portal central de Bronce (S. XVI) de la catedral de Loreto (AN), Italia | <p>Consideran que probablemente la presencia de <b>oxalato de cobre</b> se debe a un <b>tratamiento de pulido a base de ácido oxálico (sal de acetosella)</b>.</p> <p>También podría estar relacionado con las reacciones de oxidación de aceites minerales combustibles utilizados en el sistema de calefacción de la catedral.</p> <p>Los <b>oxalatos de Ca</b>, en este último caso, <b>podrían ir asociados al oxalato de Cu</b>. También podría estar relacionada su presencia con la utilización de sustancias orgánicas utilizadas en el pasado en obras de mantenimiento que, descomponiéndose y siguiendo un proceso catalítico de naturaleza química o microbiológica podría haber conducido a la producción de ácido oxálico precursor del oxalato.</p> | <p>Encuentran el oxalato de cobre sobre toda la superficie.</p> <p>Realizan pruebas de laboratorio aplicando la sal de acetosella sobre cobre y al cabo de 72 horas obtienen precipitados de oxalato de cobre.</p> <p>Encuentran restos de partículas quemadas tanto en la parte interna como en la parte externa.</p> <p>Con cromatografía-espectrometría de masas (GC-MS) detectan la presencia de ácidos grasos mono y di carboxílicos que se pueden atribuir presumiblemente a un aceite secante utilizado como protector de la superficie metálica.</p> |
| Parrini y Pizzigoni (1989) | Estucos del Palacio "Te", Mantua, Italia (s. XIV), Italia               | <p>La formación de oxalato proviene de un proceso de <b>transformación de sustancias orgánicas aplicadas como protección o</b> añadidas para hacer parte de la <b>decoración, embellecer</b>, etc., que expuesto a los agentes atmosféricos se transforman en oxalato de calcio catalizados por un factor que todavía no se ha individualizado.</p> <p>Indican también que no se puede excluir la acción de microorganismos.</p>   | <p>Los materiales protegidos no presentan oxalatos mientras que los que han sido expuestos al exterior son ricos en oxalatos y pobres en sustancias orgánicas. Las sustancias orgánicas encontradas son grasas del tipo que contienen los jabones sustancia utilizada para estucar en el siglo XVI.</p>  |
| Pennini Alessandri (1989)  | S. Girolamo di Croati, Roma, Italia                                     | Artificial   | <p>Reconocen señales de instrumentos de la elaboración original lo que confirma su función protectora. Encuentran grafitos sobre la capa que consideran contemporáneos a su aplicación.</p>  |

| Autor                         | Monumento                                | Origen pátina  | Evidencias   |
|-------------------------------|--|--|--|
| Rossi Manaresi et al. (1989b) | Preparaciones realizadas por los autores | <p>-Sólo aquellas preparaciones en las que no había material proteico dieron lugar a oxalatos.</p> <p>-Para ellos, sólo la hipótesis de que la proteína sea metabolizada por microorganismos es teóricamente aceptable.</p> <p>Como Franzini et al. (1984) no estudiaron los posibles microorganismos presentes durante su experimento con huevo y cal y tampoco hicieron una preparación de control, estos autores si que la realizan. Además exponen las muestras al exterior durante varios meses.</p> <p>El hecho de encontrar weddellita en muestras que no tenían ninguna sustancia proteica les hace pensar que su presencia no es indicativa de que en la superficie se haya aplicado un tratamiento.</p> <p>Indican que el origen no puede ser el contenido en la atmósfera ya que este ha precipitado en las muestras preparadas "in vitro", así que ha debido de ser alguno de los <b>microorganismos</b> encontrados. Pero indica que este hecho no implica que en otros casos el origen tenga relación con la presencia de <b>líquenes</b>.</p> | <p>Indican que mientras que las fuentes de calcio propuestas en la literatura son todas presumiblemente posibles las hipótesis de las proteínas como fuentes de ácido oxálico no son todas aceptables porque:</p> <p>-El proceso no puede ser espontáneo, esto es puramente químico ya que las proteínas cuando no se metabolizan por un organismo vivo son muy estables, no se eliminan por oxidación al aire ni se hidrolizan completamente, de hecho, se detecta su presencia en pinturas a la témpera pasados siglos. También indican que es improbable que el proceso sea catalizado por sustancias presentes en la materia orgánica ya que asumiendo que existiese una enzima potente y que una hidrólisis de las proteínas fuese posible no se puede plantear como una hipótesis que en ausencia de organismos vivientes puedan subsistir todas las enzimas necesarias para transformar los aminoácidos en ácido oxálico.</p> <p>-Sólo encuentran weddellita en dos de las muestras de control preparadas con cal y agua, y, con calcita y agua, pero no en las demás. Pero si encuentran microorganismos en todas las muestras. Tras estos resultados realizan otras pruebas en las que no consiguen que precipiten oxalatos y donde la colonización biológica es mucho menor. Indican que para explicar los resultados negativos del segundo intento sólo se pueden basar en hipótesis y que presumiblemente pueden haber influido el poco tiempo de exposición y las diversas condiciones ambientales.</p> |

| Autor               | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|---------------------|---|--|--|
| Saiz-Jimenez (1989) | Resumen sobre presencia de ácido oxálico en la atmósfera  | Apunta que además de las hipótesis anteriores sobre la formación de los oxalatos en monumentos otra podría ser que el ácido oxálico presente en los aerosoles de la atmósfera podría reaccionar con las superficies de caliza y mármol de los monumentos y dar lugar a oxalatos.   | Presencia referida por otros autores de ácido oxálico en la atmósfera.<br><br>El SO <sub>2</sub> de la atmósfera favorece la formación de yeso y por otra parte otros autores indican que parece haber una correlación entre el crecimiento de yeso y la presencia de oxalatos en la superficie. Alaimo et al. (1986-1987) y posteriormente Wiedemann y Bayer (1988) demuestran que la síntesis de oxalato se incrementa en presencia de yeso.   |
| Zanardi (1989)      | No estudia monumentos   | No indica el origen pero si indica porque creen que no pueden ser derivadas de tratamientos  | Indica que existían diversos tratamientos usados en el pasado para dar color al mármol (aspecto envejecido) pero no para mejorar su conservación y hace un resumen de estos. De hecho indica que se usaban para igualar el color de piezas que se reemplazaban y como fase previa al pulido. Además indica que si se han encontrado estas referencias y las referentes al pulido también habrían de encontrarse referencias de la técnica para aplicar las pátinas y que, sin embargo, no se encuentran.   |
| Del Monte (1990)    | Resumen de los resultados obtenidos en el estudio de afloramientos naturales y de otros estudios en monumentos (muestra ejemplos de la Columna de Trajano y de un edificio residencial situado cerca de Brindisi, Italia y de un monumento funerario de Xanthos (Licya) ahora conservado en el Museo Británico) | -Indica que en <b>afloramientos naturales</b> el ácido oxálico secretado por los líquenes interactúa con la calcita del substrato dando lugar a la precipitación de oxalatos de calcio, esto puede suceder en el talo del liquen, en cuyo caso está asociado a fenómenos de "pitting" o después del lavado de las áreas que se encuentran debajo de las áreas densamente colonizadas, en este caso las pátinas de oxalatos se observan en finas películas que se solapan pero no se observan fenómenos de "pitting".<br>Indica que sólo se observan en casos en que los procesos de pedogénesis son lentos a lo largo del tiempo.<br><br>-En el caso <b>del estudio en monumentos</b> señalan que las características de la pátina es <b>similar a la de los afloramientos naturales</b> .<br>El hecho de que se observen características similares en afloramientos naturales y en edificios no le deja lugar a duda de que el origen es biogénico. Que el mismo fenómeno sea | <b>Afloramientos naturales:</b> los colores varían de marrón oscuro, a rosa, púrpura, rojizo y el espesor entre 10 y 100 µm. Las pátinas se extienden en áreas de unos cm <sup>2</sup> a unos cuantos dm <sup>2</sup> . A primera vista se parecen a pinturas pero al observarlos en campo, con detenimiento, presentan superficies rugosas y fracturadas. No están compuestas sólo por oxalatos sino también por calcita, feldespatos, cuarzo y partículas amorfas de Fe y Fe/Mn. Observándolas con técnicas microscópicas puede apreciar cuerpos no minerales como esporas, musgos y fragmentos de médula de líquenes.<br><br><b>Estudio de monumentos:</b> colores similares a los de afloramientos naturales e idéntica morfología de superficie. Observada en sección la pátina aparece masiva o laminada, no es homogénea e incluye minerales procedentes del polvo, similares a los de afloramientos naturales, como cuarzo, feldespatos, |

| Autor | Monumento | Origen pátina   | Evidencias   |
|-------|-----------|---|--|
|       |           | <p>observado en monumentos y artefactos en países distantes con diferentes historias y culturas favorece la idea del origen natural.</p> <p>Desestima lo que indican algunos autores sobre que la procedencia sea de restos de pinturas antiguas porque hay una absoluta homogeneidad del color, en la composición química y física, en la estructura y en la apariencia de las pátinas de los monumentos y las de los afloramientos naturales.</p> <p>Indica que aquellos que estudian pigmentos naturales saben que ciertos elementos químicos están asociados a un tipo de pigmento y que no se han encontrado estos elementos en las pátinas.</p> <p>Sobre las teorías de otros autores que indican que las pátinas se utilizaron con fines protectivos señala que podrían ser válidas en casos particulares pero no en las pátinas encontradas en acueductos, murallas de ciudad, fachadas de iglesias y edificios y obviamente afloramientos naturales. También afirman que no hay fuentes históricas que mencionen la aplicación específica de tratamientos protectivos. Por otra parte señala que la descomposición biológica de proteínas complejas tales como la caseína o a clara de huevo sólo daría lugar a trazas de ácido oxálico.</p> <p>En cuanto a la receta que daría lugar, tras su aplicación, a este tipo de pátinas opina que no puede ser encontrada porque nunca existió.</p> <p>Dice que la presencia de estas pátinas está causada únicamente por la presencia de líquenes, que esto sucedió en el pasado y que sucede actualmente a excepción de los lugares donde la contaminación es muy alta, donde la mala calidad de aire no favorece el crecimiento de líquenes. Con respecto a la relación con el fenómeno de “pitting” indica que éste puede ir asociado o no a la presencia de pátinas y que hay pátinas en las que no hay “pitting” porque existen especies de líquenes epilíticos que tiene poca interacción mecánica con la piedra de debajo, pero que sí son capaces de segregar, por ejemplo, después de la muerte ácido oxálico que puede dar lugar a la formación de biodepositos de oxalato de calcio.</p> | <p>minerales de la arcilla, partículas amorfas de óxidos de Fe y Fe/Mn hidratados, partículas como esporas, pólenes y fragmentos de médula de líquenes.</p> <p>No hay separación clara entre la superficie de la pátina y el substrato carbonático, en la mayoría de los casos lo que existe es un área de interpenetración.</p> <p>Al igual que en afloramientos naturales la extensión de la pátina en monumentos varía de caso a caso. Indican además que actualmente parece encontrarse en proceso de disolución en muchas áreas.</p> <p>Sólo se encuentra en superficies exteriores. Indican que los casos puntuales en los que se encuentra en el interior pueden tener su explicación en que se hayan reutilizado piezas o que hayan sido edificios en los que, por ejemplo, un colapso del tejado los haya tenido a la intemperie durante décadas.</p> <p>Indica que la distribución de las pátinas en un edificio no es casual y que esto puede estar correlacionado con su geometría, existiendo así diferencias entre las áreas que sólo se humedecen de las áreas que son sometidas a lavado (las pátinas se encontrarían en las áreas no sometidas a lavado).</p> |

| Autor                  | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias   |
|------------------------|--|--|--|
| Casoli y Mangia (1991) | Baptisterio y esculturas policromadas de los profetas Isaías y David en el baptisterio (Parma, Italia) | El origen del yeso lo atribuyen a la acción del los contaminantes del agua y del aire. Sobre el origen de la capa de oxalatos que indican es anterior a la de yeso desestiman el origen biológico por no encontrar restos de organismos ni pasados ni actuales y sobre la acción humana tampoco encuentran evidencias (sustancias orgánicas tales como materia proteínica, aceites, ceras) por lo que indican hay que seguir investigando en este aspecto  | La capa de yeso se encuentra sobre la capa de oxalato.   |
| Del Monte (1991)       | Columna de Trajano (Roma, Italia)  | <p>-Señala que la pátina no es contemporánea a la construcción de la columna sino posterior.</p> <p>-Indica que es el resultado de un proceso químico natural causado por la colonización de la superficie por líquenes, con talo crustoso, epilíticos y endolíticos.</p> <p>-Apunta que en un monumento las áreas colonizadas por líquenes (áreas verdes) son las áreas sometidas a lavado, mientras que en las áreas protegidas (áreas marrones), que se humedecen pero que no están sometidas a lavado, es donde se forma la pátina. Dice que es en las áreas verdes donde crecen los ascocarpos (cuerpos fructíferos de los hongos) y donde se producen los fenómenos de "pitting" y la producción de ácido oxálico. El agua de lluvia humedece las áreas verdes se acidifica con el ácido oxálico, lentamente, pasa sobre las áreas protegidas y reacciona con el carbonato cálcico formando oxalato de calcio. La pátina así formada puede, de este modo, embeber aerosoles atmosféricos o partículas como esporas o fragmentos de líquenes introducidas en el sistema por el agua de lluvia. También se introducirá en las fracturas pero cuando los líquenes desaparezcan dejará de producirse. Indica que todos los datos presentados en el trabajo como morfología, relación con el sustrato, composición química y mineralógica y la presencia de cuerpos de origen biológico, avalan este modelo de formación.</p> | <p>-Los restos enterrados (tras el desprendimiento de la estatua de Trajano) y desenterrados siglos después no presentan pátina.</p> <p>-En las partes donde la pátina está mejor preservada se pueden observar las marcas de herramientas en la superficie original, la pátina parece envolver el mármol original lo que indica que la pátina se ha comenzado a formar antes de que los agentes de deterioro hayan afectado al mármol.</p> <p>-Las áreas con fracturas aunque no fueran originales también están afectadas por la pátina, señal de que la pátina se ha ido formando sucesivamente sobre la superficie original y sobre las superficies subsecuentes.</p> <p>-Una observación cuidadosa de los moldes realizados en 1862 y conservados en el museo de la civilización Romana (Roma) indican que la pátina estaba presente en esa fecha con patrones de alteración similares a los existentes en 1990 (fecha de este estudio).</p> <p>-Las inscripciones del siglo XIX están realizadas sobre la pátina.</p> <p>-No encuentra información documental de la aplicación de un tratamiento sobre la pátina</p> <p>-La presencia de yeso sobre la pátina es indicativa de que la época de la existencia de aire limpio/líquenes/pátinas de oxalato ha dado lugar a la de aire contaminado/partículas carbonosas/costras negras de yeso.</p> <p>-Los elementos como Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Mn y Ti los atribuye a la presencia de partículas de polvo. También menciona que no encuentra elementos</p> |

| Autor                   | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias   |
|-------------------------|--|---|--|
|                         |  |   | <p>característicos de policromía como Cu, Pb, Hg y As.</p> <p>-Otro hecho que prueba que no está relacionada con la actividad humana es que se encuentra pátinas muy similares en casi todos los monumentos de mármol y caliza del área mediterránea por lo que no está unida a un escultor, material, área geográfica específico y es independiente del marco cultural, datando además desde el siglo VI a. C hasta el XIX d. C.</p> <p>-Las pátinas son encontradas en acueductos, murallas de ciudad, anfiteatros, puentes, mojones, elementos que no debieron de ser susceptibles de la aplicación de un tratamiento protectorio.</p> <p>-También afirman que no hay fuentes históricas que mencionen la aplicación específica de tratamientos protectivos, además de ninguna mención al cambio de color de la columna lo que quiere decir que se ha formado durante un periodo largo en el que ningún observados ha notado la transformación.</p>   |
| Alaimo y Montana (1993) | Claustro de la Catedral de Monreale (Monreale, Italia)<br>Catedral e Iglesia S. Maria della Catena (Palermo, Italia) | <p>Atribuyen el origen a un <b>proceso de alteración</b>.</p> <p>En la primera fase de alteración (precipitación de oxalato en las microfracturas) indican que algún componente orgánico ha tenido que jugar un papel importante ya sea de origen biológico y/o procedente de partículas de polución transportadas por el aire.</p> | <p>Consideran la localización de los oxalatos en los planos de clivaje de la calcita como un signo de la mayor estabilidad de estos con respecto al yeso en el proceso de alteración. El oxalato de calcio que tiene un producto de solubilidad menor que la calcita precipitaría en las microfracturas de los cristales de carbonatos en presencia de iones de oxalato.</p> <p>Indican que ambas, las partículas orgánicas y las partículas metálicas, pueden proporcionar condiciones, tales como microambientes o fluidos ácidos circulantes, que favorezcan la estabilidad de los oxalatos de calcio frente a la calcita. Además señalan, citando entre otros a Saiz-Jimenez (1989), que el ácido oxálico fue detectado en la atmósfera urbana junto con otros volátiles relacionados con la quema de combustibles. Indican que en el área de Palermo también se ha detectado la presencia de ácido acético y fórmico. Esto es coherente con el hallazgo por Montana (1989) de trazas de oxalatos en la superficie de edificios calcáreos relativamente recientes (hasta 50 años de antigüedad). También</p> |

| Autor                         | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias   |
|-------------------------------|--|---|--|
|                               |  | <p>En la segunda fase de alteración el yeso se convierte en el mineral más estable, y se desarrollan fracturas secundarias lo que aumenta la permeabilidad de la interfaz capa-roca fresca.</p> | <p>presenta ejemplos de artefactos colocados en los años 60 (a los que no se les aplicó ningún tratamiento orgánico) en los que detecta (años 80) oxalatos pero ningún resto de microflora.</p> <p>En el área urbana de Palermo el yeso está relacionado con la precipitación de agua de lluvia enriquecida en iones <math>\text{SO}_4^{2-}</math>. El origen de <math>\text{SO}_4^{2-}</math> está poco relacionado, en este caso, con el origen antropogénico debido a la emisión de <math>\text{SO}_2</math> y lo está más con la gran influencia del spray marino. En el clima de Palermo la condensación juega un papel importante en el ataque químico de las superficies de la piedra (el pH del agua de condensación es mucho más ácido que del agua de lluvia).</p>   |
| Añorbe Urmeneta et al. (1994) | Distintos monumentos de Zamora (sin especificar), la catedral de Zamora (aparece en una fotografía) y la iglesia de la Magdalena en Zamora | <p><b>Artificial.</b><br/>Debido al envejecimiento de <b>antiguos tratamientos</b> protectivos.</p>   | <p>-La naturaleza de la roca, silícea y con escaso contenido en calcio, les sugiere que el aporte de este elemento principal en la pátina debe ser externo y provenir de las sustancias utilizadas como protectorio.</p> <p>-La superficie, muy extensa, uniforme y homogénea, que parece no ser compatible con el desarrollo de microorganismos que está condicionado por factores climáticos de humedad, orientación de fachadas, etc.</p> <p>-La observación mediante SEM no muestra la presencia de microorganismos, ni sus restos, lo que no concuerda con el desarrollo de éstos que hubiera sido necesario para tener tan extensa pátina.</p> <p>-Mencionan a diversos autores que apuntan el uso de caseína, clara de huevo, leche o incluso orina de animales domésticos. Por otra parte indican que los derivados de la leche y los huevos pueden aportar distintos elementos como caseína (origen del ión oxalato), Ca, Na, K, Mg, Mn, Fe, Cu, P, S y Cl que pueden transformarse con el tiempo en sustancias estables como oxalatos cálcicos, yeso, cloruros, oxi/hidróxidos de hierro, etc.</p> |

| Autor                           | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|---------------------------------|---|--|--|
| Fassina (1994)                  | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia)   | El oxalato y la fluorita derivarían de una intervención de mantenimiento mientras que el yeso sería un producto de alteración ligado a procesos industriales. La presencia de Ca, Al, y Si puede atribuirse además de al oxalato a un residuo de tratamiento a base de silicatos o fluorosilicatos. El oxalato se forma a causa de tratamientos precedentes de tipo orgánico.  | Presencia de fluorita, y documentos de archivo de 1892.  |
| Fassina (1995)                  | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia), Pilaes acritanos (Venecia, Italia)   | Del yeso indica que es un producto de alteración. Atribuye la fluorita a un tratamiento superficial de consolidación. Del Al, Si dice que procederían de un tratamiento a base de silicatos o fluorosilicatos.   | Presencia de fluorita, y documentos de archivo de 1892.  |
| De la Torre López et al. (1995) | La Alhambra, Granada, España  | Tratamiento superficial aplicado.  | -Buena continuidad y constancia de su espesor.<br>-No se han encontrado restos de estructuras orgánicas.   |
| Franzini (1995)                 |   | Asocia el origen de la pátina con el de los oxalatos. Indica que no hay duda de que es debida a la <b>actividad humana</b> . Considera que una hipótesis genética que podría ser válida sería la de la formación de las pátinas de oxalatos como un producto final de la alteración natural de materiales orgánicos (como clara de huevo) aplicados como acabado o como protección.<br>La descomposición de materiales orgánicos en un ambiente oxidante, probablemente favorecida por la presencia de microorganismos, daría como resultado la formación de ácido oxálico. Este ácido al reaccionar con la piedra de debajo o con el polvo de la atmósfera daría lugar a oxalato de calcio. El proceso continuaría mientras que persistiera la vida de los microorganismos. Esta hipótesis, de que las pátinas son coetáneas al monumento, también se apoya en la ausencia de degradación de la superficie de la piedra debajo de las pátinas.<br><br>-Indica además que otras veces las pátinas se utilizan para cubrir superficies ya deterioradas (hace referencia a la Columna de Marco Aurelio). | -Considera la existencia del un código del siglo XV (J. Fouquet, Antiquités Judaïques, Bibliothèque Nationale de Paris, M.247, f. 163) en el que se representa la construcción de una catedral. En él se observa como un trabajador está pintando el mármol blanco, de amarillo. Para él la miniatura sugiere que los materiales orgánicos fueron aplicados incluso durante la construcción de la obra y que su descomposición ocurrió en un tiempo muy corto (días incluso semanas).<br>-Ausencia de degradación de la superficie de la piedra debajo de las pátinas<br>-En la Columna de Marco Aurelio hay dos pátinas, la interior, de superficie suave que supone fue aplicada durante su construcción y la segunda más rugosa y no tan adherente y fuerte como la primera que supone fue aplicada durante la restauración del siglo XVI donde se sustituyeron numerosas piezas. Esta segunda capa se encuentra tanto sobre las piezas nuevas, las antiguas y sobre la primera pátina. |
| Alaimo et al. (1996)            | -Claustro de la Catedral de Monreale, Italia<br>-Catedral de Palermo, Italia<br>-Iglesia S. Maria della Catena, Palermo, Italia<br>-Edificio reciente, Palermo, | Consideran que el origen sería un tratamiento pasado en el que se utilizó lechada de cal con magnesio. La presencia de glushinkita (oxalato de magnesio dihidratado) puede estar relacionado con la adición de aditivos orgánicos a una lechada de cal con magnesio.   | La existencia de áreas y paños irregulares de minerales de magnesio dentro de la capa de oxalato y la capa de oxalato rodeada por glushinskita e hidromagnesita (minerales de Mg) les hace suponer que la formación de estos minerales debe derivar de la misma matriz. El contacto entre ellos además no  |



| Autor                    | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias   |
|--------------------------|---|---|--|
|                          | Italia  |   | <p>es regular por lo que se puede excluir la superimposición de sucesivas capas. Existen fracturas del mármol rellenas con oxalato pero en las que justo por encima se encuentran los minerales de Mg. Todos estos aspectos sugieren un tratamiento a base de lechada de cal con Mg. La no detección de calcita puede estar relacionada con la baja cantidad de <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> en la cal.</p> <p>El edificio sufrió restauraciones durante el siglo XIX, en las piezas reemplazadas no se han encontrado pátinas y en ninguno de los documentos de las restauraciones del siglo XIX se habla de la utilización de una lechada de cal.</p> |
| Amadori y Amadori (1996) | Palacio Ducal, Portada de la iglesia de S. Agostino y Portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro, Italia   | <p>Indican que con las muestras estudiadas tan variadas es difícil dar una única explicación.</p> <p>En el caso del oxalato presente en la costra negra y en los depósitos de yeso indican que la hipótesis más verosímil es la de ácido oxálico/oxalato de calcio en el particulado atmosférico.</p> <p>Paro los casos restantes es probablemente una aplicación superficial con fines protectivos o decorativos de productos que contienen sustancias orgánicas.</p> <p>La presencia de Si, P y Al dice que otros autores lo atribuyen a tratamientos de silicificación, a tratamientos con caseína o con mezclas fosfáticas y de alúmina usadas a finales del siglo XIX.</p> <p><b>Los datos obtenidos no permiten llegar a una conclusión definitiva</b> sobre el origen de los oxalatos a lo que se une la ausencia de datos históricos sobre actuaciones realizadas en el pasado.</p> <p>Atribuye -en una de las capas- cuarzo, óxidos de Fe, negro de carbón y granos de silicatos rosas a polvo de ladrillos.</p> | <p>Basa su discusión en las hipótesis de otros autores y no se refiere a evidencias encontradas por ellos, a excepción de señalar la ausencia de datos históricos sobre actuaciones realizadas en el pasado. Sin embargo, en el texto se pueden encontrar evidencias como:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-No se han encontrado individualizadas trazas de sustancias orgánicas.</li> <li>-Las observaciones al microscopio electrónico permiten excluir la presencia de estructuras biológicas vinculadas a la película de oxalato</li> </ul>   |
| Appolonia et al. (1996a) | Afloramientos naturales: calizas arcillo arenosas de la Formación Antognola, valles del Savea e Idice y caliza arcillosa de la Formación Monte Morello, | Los resultados muestran un contenido muy escaso de oxalatos en la piedra no trabajada comparado con la cantidad que se encuentra en la piedra de los monumentos, lo que les sugiere que su presencia se puede adscribir a un proceso específico que ocurrió cuando se trabajó la piedra. Una intervención antrópica (aplicación de sustancias a la piedra, en el pasado,  | -Las muestras tomadas en afloramientos naturales no tienen la misma composición que la de los afloramientos a pesar de parecerse macroscópicamente.  |

| Autor                       | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias  |
|-----------------------------|--|---|---|
|                             | valle del Idice. Provincia de Bolonia (Italia).  | <p>como protección) pudo contribuir a la formación del oxalato en los monumentos. Indican que caracterizar esta intervención es difícil porque no hay documentos que hablen sobre ella y que si la formación de oxalato estuviera unida a un tratamiento en particular, esta aplicación tendría que haber sido metódica y estar generalizada y por lo tanto debería haber información histórica sobre ella.</p> <p>La formación de oxalato en las muestras de mármol en las que se aplicó la mezcla (principalmente compuesta de caseína) muestra que el uso de esta sustancia en algunos tratamientos podría ser el punto de partida para la formación de oxalatos. Indica que es necesario realizar más experimentos para estudiar la influencia de los factores ambientales y de la presencia de microorganismos.</p>  | <p>-Preparan una muestra con leche de vaca sin pasteurizar y tras dos años a la intemperie encuentran algo de oxalato.</p>                        |
| Appolonia et al. (1996b)    | Columna de la Logia del Papa de Siena, fachada lateral Palacio Público de Siena, bajorrelieve de la fuente Gaia de Jacopo della Quercia actualmente situada en el Palacio Público de Siena, fachada del Baptisterio de Siena. Italia | El estudio se centra en la técnica de microdifracción aplicada sobre secciones ultradelgadas. Sobre el origen únicamente menciona que en las molduras del Baptisterio de Siena se encuentran planos de un tratamiento colorante realizado a base de yeso, ocre de Fe y probablemente una sustancia oleosa. Señalan que el resultado microdifractométrico indica con escaso margen de duda que la sustancia ligante ha dado lugar al oxalato.  |   |
| Beloyannis y Mirtsou (1996) | Arco de Galerius, Salónica, Grecia   | <p>Indican que es <b>muy temprano para establecer la procedencia de la pátina</b> y que hay <b>pistas que hacen pensar que es artificial</b> pero que habría que compararlo con otros monumentos romanos y también con las pátinas medievales y clásicas como las del Partenón de Atenas. Piensan que una pátina formada de forma natural debería variar en función de su orientación, ya que no es lo mismo una orientación norte que sur, una orientación expuesta a la lluvia o al sol, o una zona protegida. Si la pátina fuera producto de la microflora ésta debería ser muy heterogénea y no lo es. Por otra parte, indican que incluso un tratamiento de un material orgánico aplicado en la antigüedad debería presentar también una apariencia heterogénea ya que las condiciones anteriormente explicadas también le afectarían. Señalan que si el tratamiento se hubiera realizado con potasio hidrógeno oxalato extraído de las plantas en época romana el color difícilmente hubiera sido tan oscuro.</p> | La pátina es uniforme independientemente de la orientación o de situarse en una zona expuesta al sol o a la lluvia, o en una zona protegida o no. |

| Autor                        | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias  |
|------------------------------|---|--|---|
| Berlucchi y Corradini (1996) | -Fachada de iglesia S. Maria in Vallicella, Roma (Italia)<br>-Palacio del Senado.<br>Escaleras de Miguel Ángel (plaza de Campidoglio), Roma, (Italia)<br>-Portales Palazzo, Roma (Italia) | Tratamientos artificiales.<br><br>Indican que el estudio está más enfocado al análisis del deterioro y que con los datos que tienen no pueden dar conclusiones generales sobre la génesis de la pátina. Además, apuntan que algunos de los datos parecen contradecirse entre sí. | -Existencia de fisuras perpendiculares a las capas de la iglesia S. Maria in Vallicella, Roma (Italia) lo que indicaría que ha existido una retracción por lo que puede tratarse de un tratamiento artificial.<br>-Algunos microanálisis revelan la existencia de sustancias proteicas.<br>-En algunos casos observan que hay varios estratos sobrepuestos de espesor similar (20 µm) lo que puede relacionarse con la aplicación de más de una mano de de un tratamiento artificial.<br>-Al encontrar cuatro estratos de distintas características (Escaleras de Miguel Ángel, plaza de Campidoglio), piensan que se trata de varias aplicaciones en diferentes fases de mantenimiento.<br>-En el caso de la de la iglesia S. Maria in Vallicella se utilizaron varios tipos de substratos de travertinos diferentes en calidad y color por lo que se puede suponer que fuera aplicado un recubrimiento para homogeneizarlo todo.<br>-La pátina también se encuentra sobre el revestimiento original que presenta un color de fondo similar al de la piedra. El análisis en sección demuestra que no se trata de una alteración de este ya que en profundidad no se encuentran oxalatos de calcio.<br>-La pátina presenta una gran dureza y una perfecta adherencia al substrato sin trazas de depósitos superficiales que interrumpa la continuidad y sin la presencia de dilataciones o desplazados.<br>-Esta pátina se presenta en numerosos edificios de Roma sobre distintos tipos de materiales.<br>-Las trazas de pátinas ocreas son más adherentes en las zonas expuestas al lavado, donde es más difícil hacer la hipótesis de la formación de depósitos superficiales naturales sucesivamente transformándose en oxalatos.<br>-Las pátinas no s encuentran sobre los revestimientos, más modernos, hechos de mortero de color similar a la piedra.<br>-El compuesto de barita en cantidades medias |

| Autor                     | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias  |
|---------------------------|---|--|---|
|                           |   |  | puede atribuirse a un pigmento blanco (baritina o blanco de barita) pero indican que puede ser una aplicación posterior ya que la fachada fue terminada en los primeros años del siglo XVII mientras que la barita es un pigmento utilizado desde la segunda mitad del siglo XVIII.   |
| Bouzas Abad et al. (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), España   | Coloraciones artificiales derivadas de antiguos tratamientos protectivos de tipo orgánico.   | Señalan que queda constancia escrita de haber utilizado aceite de linaza con bermellón en antiguas restauraciones del claustro (S. XVII) pero que no saben con que finalidad concreta y añaden que es bien conocida la costumbre de endurecer y entonar la superficie de la piedra con tierras desleídas en agua de cal, incluso en cierta porción de cal grasa y alumbre (sulfato de alúmina y potasa), formando un tenue revoquillo, que posteriormente carbonataría. Cita de Gárate Rojas (1994).<br>Los análisis de estas pátinas sólo detectan oxalatos de calcio y tierras, sin poder llegar a determinar la sustancia orgánica de partida. |
| Bruni et al. (1996)       | Fachada de la iglesia de S. Paolo Converso, Milán, Italia | La calcita no se observa en aquellas pátinas desarrolladas sobre piedras no calcáreas por lo que suponen que procede de contaminación del sustrato, lo que consideran extraño si se presume un origen químico de la pátina en el que se asuma que la formación de la pátina deriva de la degradación de una sustancia orgánica.<br>De hecho según dicen indican los tratados antiguos estas sustancias eran empleadas en mezclas con hidróxido de calcio o sulfato de calcio. En otros casos se han encontrado trazas de calcita y yeso. Por otra parte la presencia de la capa también en rocas silíceas, destacando la de Oira donde el Ca se encontraba sobre todo en la película parece indicar que la hipótesis de un origen biológico, debido por ejemplo al ataque de los sustratos carbonáticos por el ácido oxálico producido por los líquenes, no puede explicar únicamente la formación de las capas. | -Existencia de oxalatos sobre distintos tipos de roca, calcáreas y no calcáreas.<br><br>-No encuentran trazas de sustancias orgánicas, pero indican que podrían estar escondidas detrás de las bandas de las sustancias inorgánicas que son más intensas (la técnica utilizada es FTIR).<br><br>-Alguna de las muestras analizadas parece que se conservan bien por debajo de la capa, sin mostrar señales de deterioro mecánico o ataque químico.  |
| Burrigato et al. (1996)   | Templo "Rotondo", Roma, Italia                            | Las costras negras están formadas principalmente por yeso y contienen pocos o ningún oxalato, y de contenerlos es preferiblemente en la forma de weddellita antes que en la de whewellitita.   |   |

| Autor                 | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias  |
|-----------------------|--|---|---|
|                       |  | <p>Indican que tiene dos teorías sobre el origen de los oxalatos:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Algún proceso de oxidación (químico o biológico) producido en presencia de iones Ca.</li> <li>2. La progresiva deposición de materiales con materia orgánica, la oxidación (biológica o química) de parte de esos materiales y la repetición continuada de ciclos de humedad-sequedad sobre la superficie de la piedra dando lugar a más materiales solubles y a la progresiva separación en bandas de los materiales menos solubles de los más solubles por un proceso similar al cromatográfico (el material menos soluble debería separarse como el más cercano al sustrato).</li> </ol> <p>Señalan que se sabe que la weddellita se encuentra en las partículas de material de muchos ambientes, se podría así incluir en la materia orgánica inicialmente depositada mezclado con partículas inorgánicas. Otra fuente de ácido oxálico podría ser la posible reacción del monóxido de carbono con el carbonato de calcio (indica que se consulte la contribución de Chiari en ese mismo congreso) produciéndose ésta en el aire o en la superficie de la piedra.</p> <p>Piensen que, independientemente del proceso de formación del ácido oxálico, la formación de la capa siempre requeriría o bien la transformación del material inicial aplicado como una película o la separación en bandas causado por un proceso largo de repetición del humedecimiento.</p> |   |
| Camaiti et al. (1996) | Aplican distintos tratamientos elaborados por ellos en base a diversas fuentes | La degradación del aceite de linaza da lugar a algo de oxalato cálcico por lo que piensan que puede ser uno de los productos utilizados en la aplicación de las pátinas. El hecho de que este producto estuviera disponible en el pasado y sus conocidas cualidades como ligante y dispersante, unido a su bajo coste, hacen esta sustancia apropiada para el uso en grandes superficies. Añaden que con esto no quieren negar que otras sustancias puedan sufrir las mismas transformaciones y que necesiten tiempo para producirse. Indican también que al tener una difusión tan grande es necesario que sen muchas las sustancias capaces de dar lugar a la formación de oxalatos.  | El tratamiento que da lugar a algo de oxalato de calcio es el realizado con aceite de linaza y expuesto a la intemperie durante dos años. |

| Autor                  | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|------------------------|--|--|---|
| Casarino et al. (1996) | Edificios del centro de Genova   | <p>Indican que en las pátinas encuentran componentes normales de un mortero como lo son la calcita, magnesita, cuarzo, feldespato y el yeso y de pigmentos (rutilo, titanio); y luego discuten sobre el origen de los oxalatos. No encuentran evidencias que lo relacionen con líquenes o plantas o con un origen atmosférico por lo que dicen que cobra más importancia la hipótesis de que los <b>oxalatos son consecuencia de los efectos de sustancias proteicas utilizada por los antiguos constructores</b> como la caseína.</p> <p>El oxalato se puede haber formado como consecuencia de la aplicación de tratamientos en cuya composición había materia orgánica. Desde el punto de vista químico el proceso de transformación de las sustancias proteicas se concluye con la formación de ácido oxálico que reaccionando con el sustrato calcáreo genera oxalato de calcio:</p> $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>El hecho de que encuentren oxalatos en las fachadas pintadas y en las no pintadas creen que puede ser explicado por la práctica común de añadir leche a la pintura de cal.</p> | <p>-Presencia de oxalatos sobre superficies sin humedad y sin moho, lo que sugiere que el origen no es a causa de sustancias vegetales.</p> <p>-Existencia de fuentes históricas que citan la utilización de sustancias proteicas animales como la caseína, leche o clara de huevo que eran usadas con diversas funciones en la tecnología de la construcción del pasado.</p> <p>-Sólo encuentran oxalatos en determinados estratos, por lo que descartan los agentes atmosféricos, ya que si estos fueran la causa los oxalatos deberían estar en todos los estratos o por lo menos de manera uniforme del exterior al interior.</p> <p>-Existencia de oxalato tanto en las fachadas pintadas como en las no pintadas.</p> |
| Chiari (1996)          | <p>-Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C. Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)</p> <p>-Monpantero cerca de Susa, Piamonte, Italia, edad de Hierro, VI-V milenio a.C. (pinturas rupestres)</p> | <p>-La costra de la roca de Cavour se formó por el paso del agua que caía desde lo alto llevando consigo sustancias orgánicas diluidas. Estas sustancias procedían del suelo, humus y plantas vivas que han estado presentes allí durante siglos. La cantidad de elementos que se encuentran (Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) indican que no es sorprendente dada la génesis de la costra.</p> <p>-Sobre el origen de este segundo estudio indica que es una conjetura y que hay que hacer un estudio más profundo pero aún así señala que en la Edad de Hierro probablemente no se utilizaba cal apagada sino que probablemente la presencia de calcita y aragonito es debida a la utilización como pigmento de una biocalcarenita, con fragmentos de fósiles de composición aragonítica, triturada. Este pigmento blanco se utilizó entonces en combinación con algún tipo de aglutinante orgánico. Las pinturas estuvieron protegidas de la lluvia, al utilizarlo el hombre de la Edad de Hierro como santuario, el tiempo suficiente para dar lugar a la formación del oxalato.</p>   | <p>-La roca de debajo no es una caliza y por lo tanto la formación del oxalato no está relacionada con la precipitación de éste a partir de la reacción de ácido oxálico y calcita de la roca.</p> <p>-La costra de whewellita es muy gruesa lo que debe de estar relacionado con el largo proceso de formación.</p>  |

| Autor                 | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias   |
|-----------------------|---|---|--|
|                       | <p>-Abadía de Novalesa cerca de Susa, Piamonte, Italia. Fresco posiblemente del S. XII-XIII</p> <p>-Galería de Arte Moderna, s. XX, Roma, Italia</p>  | <p>-Al estar relacionado con pinturas indica que una interpretación posible es que la formación del oxalato se produzca por la alteración del aglutinante orgánico usado en la técnica de pintura a la témpera.</p> <p>-El hecho de que este monumento sea relativamente reciente y que tenga una capa delgada mientras que el de la roca de Cavour sea una capa gruesa le hace pensar que el ratio de crecimiento del oxalato es muy lento y que el oxalato se acumula en periodos largos de tiempo. Dice que a la luz de los datos obtenidos el mínimo de tiempo necesario para la formación de oxalatos es de unos 80 años por lo que acorta el tiempo con respecto a Mariottini et al. (1989) que teniendo en cuenta sus datos indicaban que debía de estar entre 100 y 200 años.</p> <p><b>En resumen indica que para probar algunas de las hipótesis formuladas sobre la base de observaciones esporádicas habría que contar con más datos para poder compararlas</b> (datos de otros laboratorios, contextos diferentes) y así poder crear una base de datos con la que hacer estudios estadísticos. Haciendo esto cree que en el futuro se podrían probar o rechazar hipótesis.</p> | <p>-Sólo encuentra el oxalato tras haber eliminado los otros componentes al estar éste en poca cantidad.</p> |
| Chiari et al. (1996a) | <p>Pinturas murales: Capilla Sixtina y otras. Ciudad del Vaticano.</p> <p>-Capilla Sixtina (Juicio final). Repintados posteriores, ejecutados en tempera y en fresco, y en la pintura del cielo original</p> <p>-Pintura "historias de Moisés" de Botticelli y en las pinturas de Beato Angelico de la Capilla Niccolina</p> <p>Pintura mural medieval (s. XII) Abadía de Novalesa (Susa) -oculta durante siglos-. Italia</p> | <p>Indican que el resultado de sus análisis demuestra que la existencia de oxalatos en pinturas murales es más común de lo que se pensaba.</p> <p>En las pinturas a la témpera la utilización de un aglutinante, frecuentemente una proteína, debería favorecer la formación de oxalato de calcio por algún mecanismo de oxidación (proceso microbiológico). En realidad dice que la técnica pictórica es difícil de establecer y que siempre cabe la posibilidad de que la superficie de un "fresco" haya sido tratada con algún fijativo proteínico o a base de goma. Señalan que el hecho de que sean pinturas murales expuestas a un ambiente interno limita el número de hipótesis relativas a la formación de oxalatos. Por ejemplo, existe ausencia de actividad de líquenes y de algas.</p>   | <p>Situadas en el interior del edificio.</p> <p>No hay trazas de actividad de líquenes o de algas.</p>       |

| Autor                 | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|-----------------------|--|--|---|
|                       |  | <p>Consideran las siguientes opciones:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Una sustancia orgánica, preferiblemente una proteína o una goma que formaba parte de la pintura original, o que fue aplicada en el tratamiento de conservación y posteriormente se oxidó por un proceso químico o bioquímico.</li> <li>2. El monóxido de carbono presente en el aire como contaminante reaccionó con el carbonato de calcio en la superficie de la pintura.</li> <li>3. Partículas ricas en oxalato de calcio se depositaron en la superficie (el oxalato estaría formado bien por la oxidación de la materia orgánica o por una reacción entre el monóxido de carbono y el carbonato de calcio de las partículas sólidas del aire).</li> </ol> <p>Concluyen que no es posible para ellos decir en el estadio de investigación en el que se encuentran cuál de estas hipótesis podría ser la verdadera</p>  | <p>La reacción entre el monóxido de carbono y el carbonato cálcico, tal y como los autores indican, está apoyada por un trabajo (Golodets, 1983) en el que se expone que iones adsorbidos de oxalato aparecen como intermediarios en la reacción catalítica de oxidación del monóxido de carbono.</p>   |
| Colombo et al. (1996) | Ca'Granda (Universidad de Milán, s. XVII). Antiguo hospital. Milán, Italia | <p>Hablan de la presencia de oxalatos sobre ladrillos y terracota. En cuanto al origen de la pátina describen distintos tipos de acabado que se han utilizado tradicionalmente en Italia sobre los ladrillos y terracota, y según las características encontradas atribuyen a los grupos de muestras realizadas una correlación con alguno de estos tipos. Hay grupos como el grupo A del que sólo indican que está recubierto por una capa compuesta principalmente de weddellita; en otros casos a pesar de asignarlos un tipo de los acabados descritos, la presencia de una capa de oxalatos también es relevante.</p> <p>El ión oxalato podría provenir de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Una fuente externa de ácido oxálico.</li> <li>-La transformación química/fotoquímica de un producto orgánico (aceite, cera, etc.) aplicado en el material cerámico como tratamientos de acabado o de conservación.</li> <li>-La transformación bioquímica de los productos mencionados.</li> </ul> <p>Indican que estas hipótesis las evaluarán después de realizar más investigaciones analíticas con la intención de averiguar si hay presencia de algún producto orgánico y la distribución de los distintos tratamientos en la fachada.</p> | <p>-La presencia de oxalatos está estrictamente correlacionada con los tratamientos aplicados en los ladrillos y en las superficies de terracota.</p> <p>-El oxalato se presenta casi siempre como weddellita con excepción de las muestras de uno de los grupos.</p> <p>-Los oxalatos detectados en el cuerpo de la cerámica proceden de la superficie de las muestras, los oxalatos solubles migran a través de la porosidad del material y rara vez precipitan como oxalato de calcio.</p> |



| Autor                                      | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|--|---|--|--|
|  |   | <p>Señalan además que el ión calcio no es probable que provenga del sustrato ya que la cerámica está realizada con una arcilla no calcárea, pero que, éste puede provenir de los compuestos inorgánicos (calcita o yeso) empleados en los tratamientos de superficie.</p> <p>Concluyen que el oxalato de calcio se encuentra en unas capas que se podrían identificar como las llamadas películas de oxalato pero que su aspecto tanto microscópico como visual es diferente a las características habituales de este tipo de pátinas. Las características químico mineralógicas sí son similares.</p>   |  |
| De la Torre López y Sebastián Pardo (1996) | Torre de Comares, s. XVI (datación del material). La Alhambra, Granada, España  | <p>Descartan el origen atmosférico porque estas pátinas se encuentran en el interior de un edificio.</p> <p>Relacionan su existencia con la aplicación en el pasado de tratamientos de conservación de la superficie.</p>  | <p>-La pátina se encuentra en el interior.</p> <p>-No se encuentran estructuras que evidencien la presencia de líquenes u otras estructuras.</p> <p>-No hay evidencias macroscópicas (como el "pitting") o microscópicas que apoyen la hipótesis de un origen debido a los líquenes.</p> <p>-Fuentes orales de Granada mencionan que las paredes fueron impregnadas con aceite de oliva.</p>   |
| Fassina et al. (1996)                      | Fachada iglesia S. Zulian, Venecia, Italia<br>Iglesia de la Madonna dell'Orto, Venecia, Italia<br>Iglesia Santa Maria del Giglio, Venecia, Italia | <p>-Indican que la existencia de una película amarilla-marrón es consecuencia de operaciones de mantenimiento llevadas a cabo en el pasado. En la iglesia S. Zulian el oxalato de calcio probablemente se formó cuando se construyó la iglesia porque el arquitecto que la construyó es el mismo que habla del uso de un tratamiento aplicado sobre esculturas de piedra.</p> <p>-En la iglesia de Santa Maria del Giglio, dicen que es posible correlacionar la presencia de la pátina amarilla con un tratamiento antiguo a base de aceite, aplicado para proteger la piedra. En cuanto a la presencia de pátina en la piedra de Istria piensan que probablemente se aplicó para igualar el color del mármol y el de las cornisas expuestas realizadas con piedra de Istria.</p> | <p>-El arquitecto de la obra Jacopo de Monte San Savino conocido como Sansovino en el manuscrito llamado "Marciana" habla del uso de un barniz que contiene sandálica -resina extraída del enebro y otras coníferas-, aceite de incienso y si era deseado alumbre <math>KAl(SO_4)_2</math> para proteger las esculturas de piedra sin pintar.</p> <p>-Indican que en otros monumentos las áreas protegidas muestran la presencia de costras negras mientras que el mármol en las hornacinas, cubierto por la capa naranja, presenta un buen estado de conservación debido, probablemente, a la película de oxalato derivada de la transformación de un tratamiento orgánico.</p> |

| Autor                        | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|------------------------------|--|--|---|
| Garcia-Valles et al. (1996a) | Catedral de Tarragona, España<br>Seo de Urgel, Lérida, España<br>Monasterio de San Cugat, Barcelona, España<br>Castillo de Montgri, Italia<br>Iglesia de Randazzo, Italia<br>Torre de Pisa, Italia | <p>Hablan del origen biológico de la mayoría de las capas, origen sugerido por la estructura estromatolítica que en algunos casos se apoya en la existencia de granos minerales asociados a restos biológicos.</p> <p>Indican que hay un sistema de fisuras colonizado por microorganismos pero que no hay evidencias experimentales suficientes para indicar que el origen de las fisuras sea biológico y probablemente puedan ser debidas a un proceso físico. Indican que bacterias y hongos pueden causar los diferentes colores y hablan de las pátinas grises y negras. De las naranjas señalan que están pobremente colonizadas siendo las bacterias los organismos principales encontrados. En este caso, esta escasez de población microbiológica puede considerarse como preparatoria para colonizaciones futuras. Por otra parte apuntan que se ha descrito en condiciones naturales la presencia de oxalatos en los travertinos relacionándolos con la presencia de hongos pero que el oxalato de calcio formado estaba en forma metaestable y se transformaba rápidamente a calcita. También señalan que es conocido que los microorganismos son capaces de precipitar oxalato de calcio y fosfato de calcio.</p> | <p>-Las pátinas que recubren los monumentos son independientes del tipo de sustrato, presentando así, características texturales y composicionales semejantes.</p> <p>-Existencia de una estructura estromatolítica en la mayoría de las capas</p> <p>-Existencia de granos minerales asociados a restos biológicos (hifas de hongos, actinomicetos, bacterias, sustancias poliméricas extracelulares).</p> <p>-No todas las muestras estudiadas exhiben la secuencia completa de capas de alteración. Estas diferencias están conectadas con las condiciones geométricas del área del monumento. En las áreas más protegidas se encuentra la secuencia completa, en las protegidas parcialmente se observa una capa naranja que en ocasiones se presenta en dos capas en vez de sólo en una, mientras que las áreas totalmente expuestas muestran una piedra limpia sin la presencia de pátina o con una película muy delgada con un color que no cambia significativamente del color original de la piedra.</p> <p>-En la capa externa donde encuentran sobre todo pequeños cristales de calcita y alguno de dolomita y oxalato de calcio hay presencia de bacterias asociadas a los cristales lo que les sugiere que a) la mineralización es el proceso principal que da lugar al crecimiento de estos pequeños cristales y b) que los minerales procedentes del aire y acumulados en la superficie contribuyen a la formación de esta capa. En la mayoría de los casos encuentran que esta capa es un depósito superficial en el cual los procesos de mineralización juegan un papel importante.</p> <p>-Las muestras caracterizadas por la superficie naranja están, en general, pobremente colonizadas, con la excepción de las calcarenitas de la cantera de Noto.</p> |

| Autor                        | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|------------------------------|--|--|---|
| Garcia-Vallés et al. (1996b) | Iglesia de Santa María de Montblanc, Tarragona, España   | Atribuyen un <b>origen biológico</b> a la capa formada por calcita y oxalatos de calcio e hidroxiapatito. Indican que no hay suficientes detalles estructurales para identificar los constituyentes orgánicos originales pero lo interpretan como una bioconstrucción formada por la mineralización y el colapso de estructuras de algas y/o filamentos de hongos.   | La textura observada, mediante SEM, de esta capa presenta cuerpos globulares y alargados de calcita interconectados por microfibras formando una red homogénea. Esta morfología la interpretan como remanente de filamentos orgánicos mineralizados, a veces colapsados, que forman envolturas micríticas.  |
| Kouzeli y Tolias (1996)      | Templo de Zeus Olímpico, Ceramicos (Dipylon), y la iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br><br>Sitio arqueológico de Delphi (columna de la "Stoa" de los atenienses), Delphi, Grecia   | Indican que su trabajo no es concluyente en cuanto al origen de la capa marrón anaranjada a la que denominan "skin" pero no apoyan la hipótesis de un origen artificial y destacan la composición de estas capas en los monumentos griegos indicando que es siempre fosfática y en los que los oxalatos están presentes sólo ocasionalmente.<br><br>Probablemente la presencia de oxalatos puede estar relacionada con las condiciones de exposición.<br><br>Si, Al, K y Fe los atribuyen a depósitos de aluminosilicatos responsables del color.  | Indican que las capas de los monumentos encontrados en las ciudades son muy similares en estructura (porosas) independientemente de su historia (probablemente por la acción de la lluvia ácida).<br><br>Los oxalatos se encuentran sólo en las muestras de las áreas bastante húmedas y oscuras.   |
| Kouzeli et al. (1996)        | -Templo de Zeus Olímpico, Atenas, Grecia<br>-Iglesia de S. Teodoro, Atenas, Grecia<br>-Sitio arqueológico de Delphi (columna de la Estoa de los atenienses), Delphi, Grecia<br><br>Comparados con monumentos de la Acrópolis (Partenón y Propylae), Atenas, Grecia | Opinan que, en el pasado, los oxalatos han debido de estar junto con el fósforo y se han debido de descomponer (o transformar) parcialmente, probablemente debido a la acción de la luz ultravioleta (UV).<br><br>Los oxalatos se deben haber eliminado parcialmente por acción de la lluvia ácida. Sin embargo, indican que en las muestras de monumentos localizados en el campo no se puede sostener esta hipótesis.<br><br>Las capas que contienen fósforo se comportan como un sustrato favoreciendo el desarrollo de factores biológicos, que son los responsables de la formación de los oxalatos (al menos en las zonas húmedas y oscuras). Estas capas no existían antes de que fueran enterrados y por lo tanto se han formado después de ser desenterrados.<br><br>Las capas existían (al menos en tiempos romanos) y se han deteriorado parcialmente en el suelo (debido a factores químicos o biológicos), o han sido parcialmente eliminadas durante los trabajos de restauración. La apariencia porosa puede ser debida al ataque por lluvia ácida en ambientes | -Las capas de fósforo rara vez contienen oxalatos.<br>-Las muestras que contienen whewellita no difieren significativamente de las capas que no la tienen.<br>-Las capas que contienen oxalato aparecen en las zonas húmedas y oscuras.<br><br>-Las capas de los monumentos que han estado enterrados durante siglos son distintas de los desenterrados. Las capas de los enterrados apenas tiene continuidad, son más delgadas, su penetración en las regiones intercristalinas es muy poco profunda y parecen más compactas.<br><br>-Realizan un trabajo bibliográfico (basado sobre todo en Plinio y en Orlandos (1977)) e indican que el uso de sales de oxalato (ej. $\text{KHC}_2\text{O}_4$ , contenido en el agua de acedera) o ácido oxálico con esmeril ( <i>corindón impuro, normalmente con hematites o magnetita</i> ) de varias granulometrías era un método común de pulir los mármoles en la antigüedad e indican que se utiliza incluso hoy. Mencionan la leche y el azafrán (y probablemente cola) y la leche |

| Autor | Monumento | Origen pátina  | Evidencias  |
|-------|-----------|--|---|
|       |           | <p>urbanos ya que tanto el hidroxiapatito como la whewellita se disuelven en ácidos.</p> <p>Si la existencia de estas capas fuera debida a la aplicación de un tratamiento superficial debería haber sido una práctica extendida y procedimiento común utilizado de forma extensiva durante los periodos tardo romanos y bizantino por lo que estas prácticas protectivas o decorativas deberían estar referenciadas en la tradición oral o escrita.</p> <p>Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los intentos de reproducción indican que no hay un tratamiento que de lugar a la formación de oxalatos, excepto la aplicación directa de ácido oxálico, y que no hay ninguno que de lugar a la formación de los dos componentes whewellita e hidroxiapatito. Y que es posible que los oxalatos existentes se hayan transformado en carbonato cálcico por la acción de la luz ultravioleta pero que no pueden excluir la formación ocasional de oxalatos que sean parcialmente o totalmente transformados según las condiciones a las que estén expuestos.</p> <p>Si, Al, K y Fe los atribuyen a depósitos de aluminosilicatos responsables del color.</p> | <p>con huevos no da lugar a la formación de oxalatos. De la técnica de la encáustica, consistente en la aplicación de una mezcla de tintes con cera caliente frotándolos con un hierro caliente, para que su penetración en los poros sea mejor, y posteriormente frotar con aceite o grasa, indican que es difícil que se practicara de forma habitual durante los tiempos antiguos y romanos ya que se considera muy meticulosa y requiere una preparación cuidadosa. También mencionan otros tratamientos, de los que no indican si estos hubieran sido los posibles precursores, como betumen referido por Plinio o el uso de otro tratamiento “tabasios” o “tabasis” referido por Teofrasto, que consistía en la utilización de secreciones de Si que se produce en los nudos del bambú Indio. Está secreción es muy porosa y absorbe todo tipo de sustancias. Por otra parte, mencionan que en la tradición oral griega se habla de la utilización de agua con extracto de trigo, con o sin cal, o cola a base de almidón, con o sin cal. Pero indican que hay escasas evidencias de que este fuera un método extendido y predominante.</p> <p>Realizan varias mezclas para ver si dan lugar a la formación de oxalatos:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Caseína o fosfato de calcio con soluciones de silicato de sodio.</li> <li>2. Con agua de trigo (con cal y sin cal), con cola a base de almidón (con cal y sin cal).</li> <li>3. Tratamiento con soluciones de ácido oxálico.</li> <li>4. Estudio de la estabilidad del oxalato de calcio a la radiación ultravioleta.</li> </ol> <p>El único estudio que da lugar a la formación de oxalatos es la aplicación directa de las soluciones de ácido oxálico. En cuanto al estudio de luz ultravioleta llegan a la conclusión de que es posible la transformación del oxalato monohidrato (whewellita) en carbonato cálcico.</p> |

| Autor                        | Monumento                                       | Origen pátina  | Evidencias   |
|------------------------------|---|--|--|
| Melucco Vaccaro (1996)       | Revisión de otros trabajos.                     | Indica que la hipótesis de un origen natural debido a la actividad de líquenes “extintos” parece la menos convincente. En cuanto al origen artificial tras hacer una revisión histórica, en la que tiene en cuenta tratados antiguos, indica que sustancias como el aceite, la albúmina, la yema de huevo, el yeso y la cola parecen más propios de materiales decorativos, más refinados y complejos mientras que la cola de animal y la cola con puzolana parece más apropiada para el uso en paramentos monumentales. Por lo tanto, dice que es normal que algunos experimentos de laboratorio no hayan dado lugar a la formación de oxalato cálcico ya que no se han utilizado compuestos históricamente acertados o al menos verosímiles. Si como se ha visto los indicios señalan a la cola, como ligante, junto con la cal, siendo probablemente cola de piel (por ser práctica y económica) es probable que la caseína y el colágeno animal podrían ser las sustancias que dieran lugar tras su degradación a la formación de oxalato, por lo que señala que no es útil experimentar con por ejemplo albúmina y óxido de calcio. | <p>-Existen datos científicos de varios autores que han demostrado la falta de correlación de los líquenes con los contaminantes modernos.</p> <p>-Es conocida la acción devastadora de los líquenes en su tipo de clima y faltan pruebas de que se produzcan formaciones uniformes y no desfigurantes. Indica que por ejemplo en el estudio de Torraca (1989) en el que se aprecia que los líquenes producen oxalato por la actividad de metabolización del carbonato, éste sólo se encuentra en las hifas mientras que en superficie hay calcita secundaria. Añade que la precipitación de oxalatos a partir de cultivos de hongos en un bloque de mármol (Chiari et al., 1989) no prueba el origen del estrato en discusión ya que el aspecto de superficie que el compuesto adquiere es muy alterado, el color es marrón fuerte y la superficie tiene una consistencia granular y blanquecina. Además las hifas dejan marcas en el mármol. Indica además que Favali et al. (1989) encuentran una separación neta entre el estrato y el mármol también en la zona de reacción lo que contradice uno de los argumentos de Del Monte y Sabbioni (1987).</p> |
| Navarro-Gascón et al. (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro) | <p>-Consideran las distintas teorías e indican que aunque las determinaciones de aminoácidos no han dado resultados concluyentes les parece que no hay duda de que son <b>pátinas artificiales</b> obtenidas tras la aplicación de un producto con objeto de proteger o patinar la superficie de la piedra, sin guardar en ningún caso relación con productos de alteración. También parecen confirmarlo otras características referidas en el cuadro contiguo.</p> <p>-Indican que si se acepta como buena la interpretación de otros datos relacionados con el incendio de 1384 se llega a la conclusión de que las pátinas de oxalatos son posteriores a esta fecha y por tanto no originales.</p> <p>-Empleo de tierras coloreadas para dar color.</p>   | <p>-Carecen de referencias documentales que aclaren su origen.</p> <p>-Detectan aminoácidos en las pátinas y en las capas subyacentes de dolomía, pero indican que los datos no son suficientes para valorar con precisión la procedencia.</p> <p>-Microscópicamente las pátinas son homogéneas y continuadas.</p> <p>-Presencia de las pátinas en todos los capiteles al margen de su posición geográfica en el claustro.</p> <p>-Ausencia de estructuras de origen biológico.</p> <p>-Presencia en los microanálisis de Si, O, Al, K y Fe.</p>   |

| Autor                          | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias   |
|--------------------------------|---|---|--|
| Pavía Santamaría et al. (1996) | <p>-Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España</p> <p>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España</p> <p>-Iglesia de San Bartolomé, Logroño, España</p> | <p>-Indican que las pátinas estudiadas son depósitos artificiales formadas por yeso, hematites y oxalatos de calcio, además de los minerales típicos de las rocas a las que cubren, los mamposteros los utilizaban de acuerdo con la práctica arquitectónica en determinados periodos históricos: incluso si en un principio no tenían una función protectora conforme las fachadas se fueron envejeciendo la pátina pasó a tener esta función.</p> <p>-Aunque la pátina muestra características de un origen artificial señalan que es posible que algunos de los oxalatos de las fachadas con orientación norte puedan tener un origen orgánico. Además la decoloración de la pátina en áreas abrigadas podría sugerir la participación de la polución atmosférica.</p> | <p>-No se encuentran en afloramientos naturales (estudiaron 68 pequeñas canteras).</p> <p>-Se encontraron sobre caliza, arenisca y juntas de mortero, no hay una distribución selectiva.</p> <p>-Son homogéneas, continuas y se distribuyen uniformemente en las fachadas</p> <p>-Tienen un espesor constante.</p> <p>-Fueron encontradas en áreas húmedas donde los microorganismos crecen y también en áreas secas sin actividad biológica.</p> <p>-Las superficies con pátina eran de colores naranja, suaves y uniformes mientras que las superficies donde los líquenes crecían eran rugosas y variaban en color del marrón al negro siguiendo la laminación de la roca.</p> <p>-No se encontraron microorganismos en ninguna de las muestras de pátina analizadas.</p> <p>-En el siglo XVI era una práctica normal aplicar enlucidos los sillares de las fachadas de piedra.</p> |
| Polesello y Toniolo (1996)     | <p>-Pinturas de Foppa en la capilla Portinari (Iglesia S. Eustorgio, Milán, Italia)</p> <p>-Pinturas del siglo XIV del Oratorio de S. Stefano (Lentate sul Seveso, Milán, Italia)</p>       | <p>La ausencia de una película de oxalato sobre la superficie de las muestras es debido a las características porosimétricas del enlucido -porosidad abierta total alrededor del 25%-, completamente diferentes a las de una roca. Si el oxalato se hubiera formado en la superficie su presencia en el interior tendría que haberse debido a la migración del ión oxalato libre.</p> <p>Esta opción se puede desestimar porque la solubilidad del oxalato de calcio en el pH típico del enlucido es de tres órdenes de magnitud menor que la del yeso en las mismas condiciones. En su opinión el oxalato de calcio se ha tenido que formar "in situ" por un precursor que ha penetrado en el enlucido.</p>  | <p>-El oxalato de calcio (weddelita) se encuentra distribuido sobre toda la superficie de los dos frescos pero no se encuentra en forma de película.</p> <p>-Se encuentra hasta una profundidad de 2 mm.</p>   |

| Autor                   | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias  |
|-------------------------|---|--|---|
| Quaresima et al. (1996) | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Portada de la Basílica de S.M. Maggiore di Collemaggio, L'Áquila, Italia</li> <li>-Portal de la iglesia de St. Cesidio, Trasacco, Italia</li> <li>-Portal de la iglesia de S.M. Maggiore, Guardiagrele, Italia</li> <li>-Pared de casa particular, Civitella Alfedena, Italia</li> <li>-Iglesia principal de San Pio delle Camere, Italia</li> <li>-Arco de entrada a la villa de Castel del Monte, Italia</li> <li>-Fachada lateral de la iglesia principal de Calascio, Italia</li> <li>-Fachada cubierta con hollín en Castelvechio Calvisio, Italia</li> <li>-Fachada situada en frente de la anterior, Castelvechio Calvisio, Italia</li> <li>-La única pared negra de la villa de Carapelle, Italia</li> <li>-Pared de casa particular de Barisciano, Italia</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Indican que la presencia de oxalatos no está relacionada con un ambiente particular o factor climático y que es más importante la edad del edificio.</li> <li>-El trabajo de Scarsella (1993) muestra una evidencia de que la distribución de las pátinas no es aleatoria sino que es debida a criterios específicos elegidos en el momento de la construcción.</li> <li>-Señalan que para dilucidar el origen hay que tener en cuenta materiales fáciles de encontrar y que no sean caros como por ejemplo el hollín. Realizan unos análisis de infrarrojos al hollín aplicado y los comparan con los resultados obtenidos de la aplicación de aceite de linaza e indican que las bandas observables son similares con la excepción de las relativas al grupo carbonílico. Apuntan que las cadenas alifáticas pueden sufrir un proceso de oxidación que de lugar a la formación de ácido oxálico responsable de la formación de whewellita y weddellita. El yeso si se encuentra lo relacionan con tintes extraídos del hollín.</li> <li>-Sobre la presencia de nitratos en ese momento están haciendo análisis para determinar una posible fuente de sales solubles producidas por la descomposición de la materia orgánica del suelo. Pero señalan que la hipótesis confirmada en la literatura (Zanardi, 1989) es que los nitratos pueden proceder de la descomposición de las sustancias contenidas en productos (como la orina) usados para el tratamiento de la sillería.</li> <li>-Concluyen que la <b>presencia de pátinas está relacionada con la historia del edificio</b>, en los pueblos son muy similares, independientemente de la localización y se encuentran en edificios de una tipología específica y de un periodo de tiempo concreto, como evidencia de que estas capas no son un resultado accidental si no el resultado de la aplicación de unos criterios constructivos.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Heterogeneidad de las pátinas en cuanto a su localización (altura, superficie de exposición).</li> <li>-En Santo Stefano di Sessanio (Scarsella, 1993) se establecen en base al tamaño de las rocas extraídas y de las herramientas se establecen dos tipos de sillería. Sólo en aquellas que datan de los siglos XV y XVI encuentra pátinas de oxalatos.</li> <li>-En las casas que estaba totalmente patinadas, en el área localizada bajo las escaleras no encuentran la presencia de pátinas, ya que esta se cubría con la leña almacenada, por lo que al irse a poner negra rápidamente no hacia falta patinarla.</li> <li>-Alta presencia de nitratos.</li> </ul> |

| Autor                 | Monumento | Origen pátina   | Evidencias |
|-----------------------|-----------|---|------------|
| Rossi Manaresi (1996) |           | <p>-Señala que la hipótesis de que la pátina de oxalato procede de una sustancia orgánica utilizada en tratamientos de conservación no es válida. Indica que esta correlación ha sido establecida muy frecuentemente de forma hipotética y no está apoyada por análisis que demuestren la existencia de estas sustancias aunque sea en trazas. Menciona el caso de dos laboratorios que analizaron diversas muestras y que sólo en un limitado número de ellas que presentaban materia orgánica se encontraron oxalatos.</p> <p>-Indica además que las investigaciones de los biólogos han demostrado la larga extensión de los crecimientos microbiológicos en las paredes, que algunos organismos pueden influenciar en el color y que algunas bacterias y hongos producen ácido oxálico. La fuente de materia orgánica no tendría porque ser derivada de un tratamiento previo sino que podría proceder de la existencia de organismos autótrofos que sirvieran como base para la alimentación de organismos heterótrofos. Por lo tanto la existencia de oxalatos no dependería siempre de la existencia de un tratamiento</p> <p>-Discute las afirmaciones de Melucco Vaccaro (1988), sobre el origen de la pátina de oxalatos encontrada sobre el mármol de monumentos romanos que las que se afirmaba que se trataba de una pátina aplicada en los tiempos romanos y que se siguió aplicando hasta el siglo XIX con sorprendente analogía técnica. En concreto Rossi Manaresi indica que estas afirmaciones parecen no estar bien fundadas. Dice que el principal apoyo de estas teorías, que es el desarrollo por Franzini et al. (1984) atribuyendo la formación de oxalato de calcio a partir de la transformación de óxido de calcio y huevo, no es válido, ya que se han realizado experimentos en condiciones análogas y se ha demostrado que la formación del oxalato cálcico se puede producir con la ausencia de materia orgánica añadida deliberadamente (Rossi Manaresi et al. 1989b). E indica que con un completo análisis fue posible aislar las especies de hongos responsables de la producción de ácido oxálico (Ciccarone y Pina, 1992).</p> <p>-Señala que la datación de las pátinas como operaciones de mantenimiento entre el siglo XVI y el XVIII parece bastante especulativa porque la investigación de las pátinas ha sido muchas veces puramente visual, sin emplear determinaciones</p> |            |



| Autor                      | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias  |
|----------------------------|---|---|---|
|                            |   | <p>analíticas. Además la información de las fuentes literarias y los hallazgos arqueológicos aportados para apoyar la hipótesis no le parecen muy pertinentes. La presencia de enlucidos en las paredes romanas no resuelve nada en lo relativo a los acabados en la arquitectura y en la escultura. De hecho indican que los enlucidos y estucos jugaron un importante papel en estructuras no realizadas en mármol.</p> <p>-Indica que Plinio habla de las cualidades estéticas del mármol y de las distintas formas de pulirlo pero no de aplicar una capa monocromática tapando estas superficies pulidas. De lo que sí habla es de aumentar su brillo a base de frotarlo con cera a la que se le ha añadido aceite, un tratamiento ya mencionado por Vitrubio un siglo antes. También indica que en tiempos romanos el mármol se consideraba el material más resistente y dado que su alteración es lenta no era probable que se diera como un tratamiento de mantenimiento.</p> <p>-Las evidencias de la aplicación de estas capas opacas en los tiempos del Renacimiento y del Barroco tampoco le parecen pertinentes ya que se refieren a superficies que no podían ser pulidas y en cuanto al mármol dice que de lo que hablan los documentos, al igual que en la antigüedad, es de la forma de pulirlos o en otros casos de como dar color antiguo al mármol. Añade además que fue a partir del siglo XIX cuando empezó la práctica de aplicar una capa opaca a las superficies de mármol.</p> <p>-Centrándose en el caso de los mármoles y tomando como ejemplo los estudios de Guidobaldi et al. (1984), realizados tal y como ella indica de forma rigurosa, cree que es bastante improbable el uso de una sustancia para pulir que contenga el oxalato y se siente más a favor de un crecimiento de microorganismos, causado probablemente por la presencia de productos orgánicos procedentes de un tratamiento aunque hubieran podido existir sin el tratamiento como fue demostrado en el caso de los travertinos del Coliseo (Alunno Rossetti y Laurenzi Tabasso, 1973)</p> |   |
| Salvadori y Realini (1996) | -Puente de la Madonna dell'Orto, Venecia, Italia<br>-Iglesia de la Madonna dell'Orto, Venecia, Italia<br>-Edificios. Cannaregio 3552, | -En la introducción afirman que la heterogeneidad de las "películas" y la diferente historia de conservación de cada monumento hacen que excluyan la posibilidad de dar un origen común a todas ellas. En algunos casos podría ser posible que en las mismas condiciones ambientales y sobre el mismo   | -Aparecen sólo hasta cierta altura desde el suelo (60 cm), especialmente en las esquinas pero también en superficies verticales más grandes.<br><br>-No están presentes donde se han aplicado algunos |

| Autor                      | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias  |
|----------------------------|---|--|---|
|                            | 3538, 3540, Venecia, Italia<br>-Hospital Fatebenefratelli<br>-Iglesia S. Alvise, Venecia, Italia<br>-Cabeza del pozo del Campo dei Mori, Venecia, Italia<br>-Fondamenta dell'Abbazia, Venecia, Italia<br>-Escuela S. Maria in Valverde, Venecia, Italia<br>-Hospital de SS. Giovanni e Paolo, Venecia, Italia | <p>substrato, y quizás, sobre el mismo monumento, películas con un origen distinto pudieran existir. Posteriormente en la discusión y conclusiones afirman que en los casos estudiados en este trabajo las pátinas están causadas por depósitos de orina animal. Se formarían, por tanto, por la deposición frecuente de sustancias que forman parte de la composición de la orina animal: ácido oxálico, fosfatos y nitratos. Así las sustancias reaccionarían con la piedra formando nuevos compuestos como los oxalatos de calcio y apatitos.</p> <p>-Afirman que los hongos tienen probablemente un papel adicional en la producción de ácido oxálico. Añaden que es sabido de la capacidad de los hongos de producir oxalato cálcico, y que, además, la presencia de agentes alcalinos neutralizantes, como el carbonato de calcio y los fosfatos de calcio o de sodio, ayudan a maximizar la producción de oxalato.</p> <p>-Por otra parte, indican que otros autores han encontrado en dos de los casos estudiados película de oxalatos en zonas más elevadas del edificio, por lo que deben considerar que en el mismo edificio podrían coexistir “películas de oxalato” con diferentes orígenes e incluso otras pátinas coloreadas.</p> | <p>detergentes o productos químicos de forma regular, al igual que en zonas privadas o en las puertas de entrada a tiendas (donde se usa muy frecuentemente lejía)</p> <p>-Presencia de hongos negros.</p> <p>-Presencia de “pits”, aunque en este caso no los relacionan directamente con la presencia de líquenes ya que consideran la localización y morfología de las muestras estudiadas incompatibles con esta hipótesis.</p> |
| Watchman y Campbell (1996) | Pinturas rupestres en Australia :<br>-Parque Nacional de Kakadu (Angbangbang, Northern Territory)<br>-Sandy Creek 2 (cerca de Laura, Queensland)<br>-Walkunder Arch (cerca de Chillagoe, Queensland)  | <p>Indican que en Kakadu la fuente más probable de ácido oxálico es el crecimiento de colonias de algas en las superficies periódicamente humedecidas.</p> <p>Además señalan que la lluvia seca de polvo terrestre, los fuegos locales y regionales, así como el aerosol marino proporcionan componentes inorgánicos solubles o insolubles que pueden reaccionar, o no, con el agua de lluvia para formar la variedad de sales encontradas.</p> <p>En Sandy Creek 2 indican que un periodo de humedad regular de la roca ha proporcionado las condiciones adecuadas para favorecer la cristalización de whewellita. Por lo tanto la formación de oxalato parece haber tenido lugar en un proceso lento y continuo asociado a la formación de sulfato cálcico.</p>  | <p>-En Kakadu, los cambios de composición de las sales reflejan cambios en la composición y grado de evaporación de las aguas superficiales.</p> <p>-En Sandy Creek 2 las laminaciones son menos obvias que en Kakadu lo que puede indicar que las condiciones del entorno han tenido fluctuaciones menores.</p>  |

| Autor                  | Monumento                    | Origen pátina   | Evidencias   |
|------------------------|------------------------------|---|--|
| Blázquez et al. (1997) | Seo de Urgel, Lérida, España | <p>Describen la formación de la pátina en dos pasos, en el primer paso se formaría una tinción producida por los óxidos e hidróxidos provenientes de la alteración de las micas que se encuentran en zonas afectadas por el flujo de agua. Con condiciones ambientales favorables, tras este paso previo de alteración de los minerales del granito, se produciría una colonización que formaría un biofilm continuo que daría lugar a la formación de biominerales y tras la muerte de estos se formaría una capa compleja constituida por minerales y materia orgánica. Un cambio climático hacia condiciones más favorables o el efecto trófico de la capa preexistente podrían permitir el desarrollo de comunidades microbianas más complejas. Indican que la alternancia de microorganismos origina las distintas capas descritas, formadas por calcita de distinto tamaño cristalino. Tras esta secuencia se produciría un hiato y tras este se produciría un nuevo tipo de mineralización en la que se formarían los esferulitos de calcita con el núcleo de apatito (cristales menores de 0.5 <math>\mu\text{m}</math>) que se formarían por la mineralización de las hifas en calcita y apatito. Indican que el efecto adherente de los organismos hace que se adhieran partículas de polvo atmosférico, que incluye minerales de la arcilla. Este estadio llegaría a su fin (se basan en el hiato de erosión) y se desarrollaría otro horizonte de biomineralización. El depósito final consistiría en yeso formado alrededor de los filamentos de los hongos aunque apuntan que la deposición en seco o la sulfatación de las capas calcíticas no puede ser excluida.</p> | <p>-Los principales minerales, calcita, oxalato de calcio, yeso y fosfato de calcio son independientes del sustrato por lo que deben estar relacionados con la formación de estromatolitos por la microflora.</p> <p>-Indican que en la actualidad las pátinas estromatolíticas están ocupadas por microflora endolítica que al contrario que la flora que construyó los estromatolitos lo que está haciendo es destruirlos.</p> <p>-En la pátina que describen como de tipo 2 establecen una secuencia de todas las capas que se pueden encontrar aunque no todas las capas se encuentran en todas las muestras.</p> <p>-Indican que sólo de los hongos que vivían en las fisuras se ha determinado calcita, whewellita y weddellita asociada.</p> <p>-El desarrollo de capas estromatolíticas requiere condiciones ambientales especiales que no prevalecían en el momento del estudio y que no se llegaron a obtener en la mayoría de las partes de las paredes.</p> <p>-Además señalan que podría pensarse que la biomineralización actual es más proclive a formar yeso y que en épocas pasadas lo era a formar calcita y oxalatos de calcio. Aunque también podría relacionarse con el aumento de la producción de <math>\text{SO}_2</math> en la atmósfera causada por la revolución industrial, pero la Seo se encuentra en los Pirineos donde sería difícil explicar un proceso inorgánico de formación de <math>\text{SO}_3</math> a partir de <math>\text{SO}_2</math> mediante catálisis. Además afirman que el yeso se asocia con hifas de hongos y forma estructuras claramente relacionables con actividad biológica. Aún así afirman que la presencia de más <math>\text{SO}_2</math> en la atmósfera puede facilitar el proceso aunque la catálisis se produzca a través de mecanismos biológicos y añaden que la deposición seca no puede ser excluida como una fuente complementaria de yeso.</p> <p>-En cuanto a los hongos encontrados en las pátinas de tipo 1 estos apenas producen ácidos orgánicos,</p> |

| Autor                       | Monumento                     | Origen pátina   | Evidencias   |
|-----------------------------|-------------------------------|---|--|
|                             |                               |   | <p>mientras que en las de tipo 2, en las que se han encontrado oxalatos, los hongos que encuentran son del género hyphomycetes que producen diversos ácidos orgánicos, incluyendo el ácido oxálico, y, por lo tanto, señalan que se puede producir el oxalato de calcio. Estos hongos se encuentran en las fisuras del granito produciendo grandes cantidades de calcita y oxalato de calcio que facilitan el proceso de descamado.</p>  |
| Garcia-Vallès et al. (1997) | Catedral de Tarragona, España | <p>Primero describen distintas capas:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-De la más externa dicen que no es una capa como tal.</li> <li>-De la capa, a la que llaman negra y que no contiene oxalatos ni fosfatos. Indican que en realidad es la externa y que parece una capa de transformación de una capa interna.</li> <li>-De la capa granular beis-gris no indican origen.</li> <li>-De la capa naranja no indican origen.</li> </ul> <p>Posteriormente proponen un mecanismo de formación de toda la costra:</p> <p>1<sup>er</sup> paso. Colonización de la roca por organismos, la mayoría epilíticos. Unos cuantos filamentos endolíticos penetrarían dentro de la roca carbonática a través de los puntos de debilidad.</p> <p>2º paso. Como consecuencia de la colonización y penetración parcial de los organismos comienza la micritización de la esparita.</p> <p>En este proceso el papel más importante lo juegan los procesos de disolución-precipitación controlados por los microorganismos que disuelven el carbonato de la roca comenzando por los bordes de grano. Indican que la mayor parte de la micrita que forma esta capa se origina de la calcificación de y por los organismos epilíticos. Por otra parte se produce la cristalización de calcita en la parte externa de los organismos epilíticos produciendo una capa de mineralización en la superficie de la piedra. Debido a que el tamaño de los cristales de la capa es muy pequeño y que excluyen un proceso diagenético proponen que su origen es el de un biofilm epilítico o alfombra microbiana. Indican que los mecanismos de producción de la calcita son probablemente debidos a un exceso de <math>\text{Ca}^{2+}</math> excretado por los microorganismos que lo</p> | <p>-El contacto con la capa de debajo es irregular.</p> <p>1<sup>er</sup> paso. El contacto limpio entre esta primera capa y el sustrato indica que la mayoría de los organismos son epilíticos y que sólo hay unos pocos endolíticos.</p> <p>Las altas concentraciones de Al y Si pueden estar relacionadas con polvo atmosférico atrapado. La presencia en forma de trazas de Sn, Ba, Sr y Pb, indican que puede asociarse a la polución urbana. Indican que el Fe de dos de las muestras es <math>\text{Fe}^{3+}</math> de una fase amorfa lo que sugiere que debe estar asociado a la materia orgánica observada dentro de la pátina y no a una fase cristalina.</p> |

| Autor | Monumento | Origen pátina  | Evidencias   |
|-------|-----------|--|--|
|       |           | <p>concentrarían en su superficie externa. La producción de <math>\text{CO}_2</math> asociada a la respiración microbiana contribuye a la formación de <math>\text{HCO}_3^-</math> lo que provocaría la precipitación de calcita. Existiría también precipitación de otras fases minerales como el oxalato de calcio y el fosfato de calcio que podrían estar relacionadas con ácidos orgánicos secretados por la actividad metabólica del biofilm.</p> <p>Encuentran la formación de calcita “spiky” en contacto con la roca, esta textura ha sido interpretada en otras ocasiones como un producto de la infestación de los cristales de calcita por alfombras microbianas, biofilms mucilaginosos y filamentos de hongos.</p> <p>Después de la formación de esta capa (llamada naranja) habría una interrupción (no datada) del proceso de formación de la costra y durante su exposición atmosférica se producirían fisuras de retracción perpendiculares a la superficie. Señalan que la laminación interna que se presenta de forma ocasional en esta capa naranja podría ser interpretada como periodos cortos de interrupción a intervalos indeterminados de tiempo. Apuntan que el desarrollo de estas pátinas es similar a un proceso pedogenético. En los procesos pedogenéticos, estos lapsos pueden estar relacionados con periodos de cambio climático.</p> <p>Posteriormente se desarrollaría un nuevo depósito (capa gris-beis) que contendría calcita, oxalatos de calcio y ocasionalmente apatito, además de yeso y halita (estos dos últimos atribuidos a la movilización de sales solubles desde la superficie).</p> <p>Como las características de esta capa son similares a las de la capa naranja con la única diferencia del mayor tamaño de cristal y de la saturación del color el origen relacionado con la biomineralización inducida por hongos también sería plausible para ella.</p> <p>Añaden que se observan algunos restos de crecimiento radial. El mecanismo de formación de esta capa podría seguir el siguiente esquema:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Los microorganismos se asentarían en la superficie y algunos cristales crecerían en su superficie hasta que se desarrollará una capa sobre el microorganismo.</li> <li>-Después de la muerte y de la lisis del microorganismo se</li> </ul> | <p>Indican que existe también precipitación de otras fases minerales como el oxalato de calcio y el fosfato de calcio que pueden estar relacionadas con ácidos orgánicos secretados por la actividad metabólica del biofilm.</p> <p>Atribuyen la presencia de yeso y halita a la movilización de las sales solubles.</p> |

| Autor | Monumento | Origen pátina   | Evidencias  |
|-------|-----------|---|---|
|       |           | <p>produciría una cavidad rodeada por los cristales.</p> <p>-Debido a que estas cavidades tiene una estructura débil ésta colapsaría y así comenzaría un mecanismo de compactación de las capas.</p> <p>-En algunos casos se observaría la fosilización de la cavidad por el crecimiento de cristales en el interior.</p> <p>Indican que se puede atribuir la coloración naranja a impurezas orgánicas lo que explica que esta capa sea más clara que la anterior al tener un tamaño de cristal mayor lo que hace que la uniformidad y saturación sea menor.</p> <p>Por último, sobre estas capas, encuentran una costra negra de yeso cuyo origen vinculan a la contaminación urbana. Indican que este yeso se disuelve en presencia de agua y entra por los poros en las capas subyacentes cristalizando en ellas en la forma de pequeños cristales idiomórficos, este crecimiento provoca una extensión que puede formar fracturas en las capas debido a la presión de cristalización.</p> <p>-Dicen que en este estadio la bioactividad sólo está representada por la colonización endolítica. Indican que esta bioactividad produce calcita y oxalato de calcio.</p> <p>-Durante una segunda etapa la bioactividad forma un anillo dentro de los poros siendo probablemente este proceso el causante de la micritización.</p> <p>-Consideran que las discontinuidades en algunas capas pueden deberse a una falta de desarrollo o a la erosión posterior de éstas.</p> <p>-En algunas ocasiones observan microorganismos atrapados (¿bacterias?) cubiertos por capas de cristales en diferentes grados. Debido a que esta bioactividad no llega a ser de verdadera importancia (sólo se aprecian unos pocos organismos) no se forma una pátina real aunque también sería posible que estos pequeños cristales fueran el resultado de fases iniciales de la presente colonización por organismos endolíticos.</p> <p>Conclusiones:</p> <p>-No encuentran evidencia de la actividad humana pero la mineralogía y los rasgos de estas capas les sugieren un origen biológico bajo diferentes condiciones ambientales.</p> | <p>-Observaron bacterias y hongos produciendo agujeros en las capas previamente formadas y viviendo en el interior de las láminas y en la propia roca.</p> <p>-En algunas muestras hay poros esféricos en la roca con hongos en su interior</p> |

| Autor                    | Monumento   | Origen pátina   | Evidencias   |
|--------------------------|---|---|--|
|                          |   | <p>-La microflora presente en el momento del estudio no es la misma que originó las pátinas, por el contrario, las destruye.</p> <p>-Las pátinas presentan las mismas características independientemente de la roca subyacente y que las condiciones locales (alteración, lavado, cantidad de agua y bioactividad) determinan el desarrollo más o menos uniforme en las diferentes áreas del monumento.</p> <p>Del color indican que a parte del Fe contenido en los minerales de las capas éste podría proceder de pigmentos orgánicos como las melaninas, entre otros.</p>  |  |
| Cezar (1998)             | Realiza una serie de pruebas con amonio oxalato aplicado a diversas superficies pétreas para generar oxalato de calcio como tratamiento protector y evaluar su comportamiento.  | En la introducción hace un breve resumen sobre el posible origen de las pátinas e indica que el ácido oxálico ha reaccionado durante siglos con la calcita para formar una membrana delgada de oxalato de calcio. Señala que los líquenes son una fuente de ácido oxálico pero que la pátina no tiene porque estar exclusivamente relacionada con la presencia de líquenes ya que no todas las variedades de líquenes producen ácido oxálico y que los hongos y bacterias también pueden ser fuente de ácido oxálico. Apunta que los polisacáridos y lípidos resultantes de una aplicación intencionada también pueden dar lugar a la formación de oxalatos. Añade que el ácido oxálico también puede provenir de la transformación de hidrocarburos de áreas industriales. Finaliza diciendo que hay un intenso debate sobre el origen y que las teorías varían desde la hipótesis de la actividad de microorganismos a la existencia de tormentas eléctricas como origen del oxalato de calcio. |  |
| Barbieri (1999)          | Portada de San Pedro en el Vaticano   | Antiguos tratamientos de "scialbatura" aplicados en la fachada que con el paso del tiempo han evolucionado convirtiéndose en las actuales pátinas formadas por oxalato de calcio y pigmentos inorgánicos.   |  |
| Martín-Gil et al. (1999) | Realizan una discusión sobre el origen de las pátinas teniendo en cuenta el desarrollo de una pasta endurecedora de fosfato, utilizada para reconstruir huesos, y las investigaciones relativas a la presencia de fosfatos de | Piensan que la pátina que aparece cubriendo las calizas es siempre de origen bioquímico. En su opinión el ácido glutámico es el único producto de la hidrólisis de la caseína que podría ser el precursor del oxalato de calcio, pero indican que su transformación a través de $\alpha$ -ceto- $\gamma$ -hidroxi glutamato y ácido glyoxílico a oxalato de calcio es muy difícil. Indican que son más probables como precursores la glicina y la hidroxipropilina del colágeno de la cola de animal o la serina de la yema de huevo. En todos los  | Indican que los pigmentos utilizados en el Monasterio de Santo Domingo de Silos en los bajorrelieves no necesitan el uso de huevo ni de cola de animal, dicen que en el caso de que se hubieran usado se habría utilizado el huevo ya que es más apropiado para los pigmentos rojos. Esto sugiere que la presencia de cola de animal sea debida a su utilización para aglutinar los fosfatos que conforman la pátina más antigua. Añaden que el huevo sólo o |

| Autor   | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias   |
|---|--|--|--|
|   | calcio y oxalatos de calcio en los cálculos urinarios. Además de las investigaciones de otros autores que han encontrado la presencia de fosfato de calcio en pátinas. | <p>casos las transformaciones sólo son probables a través de enzimas u otros productos de los microorganismos. La presencia de bajos niveles de hidroxipropilina, por ejemplo en Silos, no es una mala evidencia, sino que es señal de que la transformación a oxalato ha sido cuantitativa. Por lo tanto señala que la cola de animal, más que otros ligantes, sería apropiada para la formación de oxalato de calcio.</p> <p>Apuntan que, independientemente de la presencia o ausencia de aglutinantes y pigmentos, el catabolismo de los agentes atmosféricos a través de microorganismos puede producir oxalato como producto principal.</p> <p>En cuanto a la yema de huevo y la cola de animal indican que aparte de otros usos pudieron ser usados como ligantes de los fosfatos procedentes de los huesos de animal.</p> <p>Así cuando los fosfatos se encuentran en la parte interior de la pátina establecen que se puede proponer un origen relacionado con la intervención del hombre pero en el que ha existido la intervención de microorganismos, mientras que cuando los fosfatos se encuentran en la parte externa señalan que son las acumulaciones de hongos y algas (potenciadas por los contaminantes de origen antrópico) las que están relacionadas con el origen de los mismos.</p> | mezclado con cola de animal, como indicaba Cennini, podría haber sido aplicado sobre otros pigmentos para constituir la pátina de oxalatos superficial.  |
| Alberti et al. (2000)   | Portal y ventana monumental de Castelmanniace, Siracusa, Italia  | Presencia de whewellitita probablemente ligada a la mineralización de materiales orgánicos aplicados en el pasado.   |  |
| Alessandrini et al. (2000)<br>Extendido en Alessandrini et al. (2002) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | Tratamientos orgánicos de conservación aplicados en el pasado que probablemente, tras su exposición a las condiciones climáticas del exterior, se han mineralizado y actualmente constituyen películas difusas de oxalatos.  | <p>Costra negra gruesa: yeso y oxalatos de Ca, <b>Si tratamiento anterior</b></p> <p>Capas delgadas negras: oxalato de calcio, <b>Si y P, indica que el origen del P es todavía en controversia.</b></p> <p>Películas marrón amarillentas: yeso, calcita, oxalatos de Ca, silicatos y partículas depositadas debido al polvo atmosférico (cuarzo, óxidos de Fe, partículas de carbono)</p> <p>Películas delgadas coloreadas de rosa: oxalatos y trazas de silicatos.</p> |



| Autor                           | Monumento                                   | Origen pátina   | Evidencias  |
|---------------------------------|---|---|---|
| Cariati et al. (2000)           | Trabajo experimental                        | El oxalato de calcio puede ser el producto de la oxidación de sustancias orgánicas.   | Obtienen una superficie de mármol parcialmente cubierta por una capa de oxalatos whewellita y weddellita a partir de glucosa, goma arábiga, melaza, albúmina de huevo, yema de huevo, leche de vaca sin pasteurizar y aceite de linaza tras haberlos sometido a un proceso de oxidación bien por la radiación ultravioleta de $H_2O_2$ , o por la irradiación ultravioleta de ozono ( $O_3$ ). Señalan que incluso con la presencia del radical hidroxilo como oxidante es más fácil oxidar carbohidratos que proteínas y aceites.<br>En el caso de oxidación con $O_3$ sólo se forma weddellita mientras que con $H_2O_2$ se forman las dos whewellita y weddellita.   |
| Fassina (2000)                  | Santa Maria del Giglio, Venecia, Italia     | No habla del origen de la pátina, ni del oxalato pero si indica que el fluorapatito presente podría proceder de excrementos de palomas o de un tratamiento aplicado como consolidante.  |   |
| Garcia-Vallès et al. (2000)     | Cantera de mármol de Belevi, Efeso, Turquía | El origen de las distintas pátinas estudiadas es natural, señalan que la actividad de los microorganismos ha podido contribuir a la reprecipitación de la calcita.  | La composición principal es calcítica, sólo en algunas muestras encuentran pequeñas cantidades de oxalatos (weddellita sólo en la capa que llama costra microestromatolítica y en poca cantidad).   |
| Previde Massara y Perego (2000) | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano   | Indican que de las dos teorías que existen, natural versus artificial, la artificial, parece la más plausible, de acuerdo con los datos experimentales obtenidos por ellos. Indican que la pátina es probablemente el producto de una transformación sucedida a lo largo del tiempo de un enlucido formado por un ligante orgánico, cal y pigmentos inorgánicos (silicatos/óxidos). A partir de esto presenta un diagrama en el que expone que la calcita de la cal y el ácido oxálico del componente orgánico darían lugar al oxalato de calcio mientras que parte de los pigmentos podrían haber reaccionado, en parte, con la cal para dar lugar a silicatos hidratados de calcio C-S-H.<br>El yeso no es de la pátina sino que procede de la costra externa. La calcita procede de contaminación al extraer la muestra y mezclarse con parte del travertino del sustrato. | La hipótesis de que la calcita deriva de la cal usada en el enlucido y no en el sustrato pétreo en sí deriva de la ausencia de calcita en la pátina y la falta de deterioro en el travertino donde la pátina está todavía intacta. Además las cantidades de Si y Al, encontradas son muy parecidas a las encontradas en un pigmento rojo, por lo que indican que es muy probable que un pigmento de tierra de este tipo se añadiera al enlucido. Como también tiene pátinas verdes y amarillas, en las verdes las relacionan con la presencia de celadonita e indican que la atribución del color amarillo a un ocre amarillo es más difícil, aunque comparando su composición con diferentes posibles pigmentos hay cierta similitud con la composición de los ladrillos utilizados en la construcción de la Fachada de San Pedro, por lo que indican que una hipótesis razonable es que los materiales utilizados para hacer estos ladrillos se emplearan también en el enlucido. |

| Autor   | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|---|--|--|---|
| Zagari et al. (2000)  | Torre de Loches, Touraine, Francia                       | Atribuyen el origen del oxalato de calcio a la actividad de líquenes, mientras que el yeso lo relaciona con procesos de sulfatación de la calcita relacionados con la contaminación y también con la presencia de aerosoles transportados por el viento desde el océano Atlántico, siendo este último origen también el de la halita.  | Observan una correlación entre la distribución de la weddellita y la colonización por líquenes. El oxalato de calcio estaba estrictamente relacionado con la colonización por líquenes. Las muestras en las que se encontraba el líquen <i>Dirina massiliensis</i> mostraban mayor proporción de oxalato de calcio.   |
| Torraca (2001)  | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano                | Realiza un resumen de las distintas teorías sobre el origen y en este caso señala que deben ser debidas a la actividad humana.   | Se trata de pinturas pigmentadas usadas para resaltar algunas partes de la estructura.  |
| Alessandrini et al. (2002)<br>Resumen en Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia | <p>La variedad de capas en las que se encuentra el oxalato les hace pensar que la hipótesis más probable es que la superficie fuera tratada con materia orgánica oxidable que podría haberse mineralizado. Los diferentes aspectos observados derivarían tanto de la naturaleza del tratamiento como de la diferente exposición a la alteración ambiental.</p> <p>En cuanto al origen del fósforo (junto con oxalatos) señalan que es todavía controvertido e indican varias teorías; la primera es que podría estar relacionado con la presencia de pigmentos como el “ivory black” (negro marfil) o el negro de huesos añadidos intencionadamente a compuestos orgánicos usados como ligantes o como tratamientos conservativos; la segunda sería la de estar relacionado con la presencia de fosfatos encontrados como mencionan diversos autores en asociación con los oxalatos. También puede ser debida su presencia a la existencia de residuos accidentales de excrementos de palomas que contienen fluorapatito o a residuos de algunos tratamientos orgánicos a base de caseína o de yema de huevo.</p> <p>Sobre la costra negra indican que el yeso procede de un proceso de sulfatación de la calcita.</p> <p>Sobre las películas amarillas y las películas rosadas, no especifican el posible origen.</p> | <p>El aspecto dendrítico de la costra se debe al crecimiento vertical de los cristales de yeso.</p> <p>En cuanto a la materia orgánica dicen encontrar hidrocarburos relacionados con la polución. De forma puntual encuentran restos de cola animal y cera, además de Paraloid B72.</p> <p>Comparando las cantidades de P con las de otros estudios de capas que contenían negro de huesos obtienen que la cantidad de P es mucho menor por lo que su origen se debería adscribir al medio ligante o tener un origen externo. Por eso indican que si se añadió, por razones estéticas, un pigmento en la mezcla del tratamiento lo más probable es que fuera negro de carbón de origen vegetal. Los restos de cola animal y de cera que encontraron en el estudio podrían indicar que estos fueron el ligante del negro de carbón. Esto permite generar una hipótesis para explicar el origen de las capas negras. Las superficies donde se han encontrado, principalmente columnas y capiteles, fueron probablemente sustituidas y luego tratadas con un tratamiento orgánico protector cargado con pequeñas cantidades de negro de carbón para entonar los nuevos elementos. El color negro profundo observable en la actualidad podría haber sido intensificado por la adhesión de partículas carbonosas.</p> |

| Autor                                 | Monumento                                     | Origen pátina  | Evidencias   |
|---------------------------------------|---|--|--|
| Alvarez de Buergo et al. (2000, 2002) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España       | <p>Indican que su presencia se debe a la aplicación de un tratamiento en el pasado que posiblemente consistía en una mezcla de cal, yeso, leche y sustancias con ocre, donde la leche y la caseína actuaban como agente adhesivo y aglutinante, la grasa de la leche proporcionaba propiedades hidrorrepelentes y los ocre, color.</p> <p>Sobre el P resumen varias hipótesis e indican que la hipótesis que lo relaciona con algas no la tienen en cuenta ya que no se han encontrado trazas de actividad orgánica.</p> <p>Señalan que el uso de leche podría explicar la presencia de P y S (la lactoalbúmina es rica en S y la caseína es una de las fosfoproteínas de la leche), sin embargo parte del contenido en S podría ser también explicado por la presencia de cristales de yeso tanto en la parte externa de la pátina como en el interior de pequeñas fisuras.</p>   | Presencia de P, S, Fe.   |
| Argemí et al. (2002)                  | Arco de Berá y acueducto de Tarragona, España | <p>Sobre el crecimiento de oxalatos en las hifas de los líquenes señala que la abundancia de materia orgánica detectada y el aspecto en forma de gel de los recubrimientos de algunas hifas y algunas áreas de biodepósito sugieren que el proceso dominante de crecimiento cristalino se origina en un sistema del tipo mixto o coloidal, disolución más gel. Este medio coloidal se desarrolla dentro del talo del liquen y consiste en agua retenida dentro de la hifa donde se concentran los productos del metabolismo del liquen, con un papel muy activo de los agentes orgánicos surfactantes -Surfactante (definición RAE): sustancia humectante o detergente que reduce la tensión superficial de un líquido, y que sirve como agente-.</p> <p>Los ciclos de humedad y sequedad incrementan la densidad de la solución formando un gel donde los oxalatos crecen. Pero añaden que aunque este modelo puede ser generalmente válido, en este caso los depósitos o cristales que se encuentran en los espacios intersticiales del talo del liquen tienen morfologías y hábitos diferentes que los que crecen en las hifas por lo que puede que el proceso de formación sea diferente.</p> <p>Sobre el hecho de que el oxalato que precipite sea exclusivamente wedellita. Indican:</p> <p>-que algunos autores han señalado que la whewellita predomina en los líquenes epiliticos y no en los endolíticos como <i>Dirina</i>,</p> | <p>El género de liquen <i>Dirina</i> es el más común de todos los géneros encontrados en las fachadas y su metabolismo es capaz de generar oxalatos en un substrato calcáreo.</p> <p>Encuentran las médulas de las hifas llenas de oxalatos. Los oxalatos no tienen estructura definida (ni concéntrica, ni estratificación horizontal).</p> |

| Autor                          | Monumento                          | Origen pátina  | Evidencias  |
|--------------------------------|------------------------------------|--|---|
|                                |                                    | -que la progresiva transformación de los cristales de whewellita a través de mecanismos de redisolución y reprecipitación, reprecipita en una nueva fase hidratada,<br>-que en un ambiente de crecimiento cristalino de tipo coloidal el crecimiento de la whewellita resulta inhibido por la fijación preferencial de los agentes surfactantes (generalmente ácidos orgánicos) en la superficie de la misma, lo que indirectamente favorece la formación de weddellita.   |   |
| Casoli y Palla (2002)          | Baptisterio de Parma, Italia       | Los altos niveles de ramificación de aminoácidos indican que la actividad microbiana podría contribuir a la formación y modificación del material orgánico produciendo pátinas de oxalato cálcico. Encuentran que las posibles fuentes de los aminoácidos dependiendo de las muestras podrían ser proteínas del huevo, de la leche y de colas animales.  | Análisis de materia orgánica presente en las pátinas de oxalatos por medio de cromatografía de gases (GC-MS)                                |
| Colombini et al. (2002)        | Dos iglesias, Pisa, Italia         | Plantean la hipótesis de un posible tratamiento superficial a base de yema de huevo y cera de abeja.   | Resultados de cromatografía de gases (GC-MS) en los que se observa patrones residuales de aminoácidos, ácidos grasos e hidrocarburos.       |
| Colombo et al. (2002)          | Fuente de Neptuno, Trento, Italia  | De la pátina blanca (de las que describe es la que contiene oxalatos) indican que se ha formado la acumulación de concreciones calcáreas formadas por la dureza media del agua de la fuente. Añaden que los mecanismos de corrosión relacionados con el material calcáreo de la fuente pueden proporcionar carbonato de calcio adicional para los procesos de cristalización.  | Abundancia de concreciones calcáreas y dureza del agua de la fuente.  |
| García-Valles et al. (2002)    | Cantera de Belevi (Efeso, Turquía) | De la pátina que contiene principalmente calcita y un poco de weddellita afirman que está formada por la actividad de organismos como líquenes, algas unicelulares y bacterias. Indican que el proceso de micritización promovido por las bacterias y algas comienza en el contacto entre el mármol y los organismos generando calcita y oxalato de calcio. Añaden que los oxalatos de calcio se producen por actividad orgánica tal como ya ha sido descrito por otros autores. Asocian las áreas micríticas con niveles ricos en materia orgánica causadas por condiciones reductoras anaeróbicas que causan la precipitación durante el crecimiento microbiano. La materia orgánica inhibe el crecimiento de la calcita y muy probablemente causa el color de las capas observadas. | Existencia de fábricas de reemplazamiento neomórfico.   |
| Valls del Barrio et al. (2002) | Catedral de Lérida, España         | La determinación de que organismos produjeron la pátina y el análisis microbiológico no se desarrolló en el estudio ya que el objetivo era sólo caracterizar la pátina y ver sus relaciones  | No detectan restos importantes de bioactividad presente o pasada. Sin embargo, indican que la presencia de dolomita de tamaño micrítico con |

| Autor                                    | Monumento                               | Origen pátina  | Evidencias   |
|--|---|--|--|
|  |   | <p>geométricas con el sustrato. Si indican algunas de las hipótesis anteriormente expuestas en la literatura sobre el origen de los oxalatos como la actividad biológica o la descomposición de materia orgánica, como las proteínas.</p> <p>El único mecanismo que pueden imaginar como formador de la pátina es la presencia de una antigua colonización de la que en la actualidad el único resto sería la materia orgánica detectada.</p> <p>De forma general explican que la bioactividad en la superficie de la piedra causa:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. cambio de color</li> <li>2. biomineralización de la superficie de la piedra</li> <li>3. erosión por corrosión de los cristales del sustrato (en este caso dolomita)</li> <li>4. transformación de los cristales (dolomita) en otros de menor tamaño de cristal.</li> </ol> <p>La presencia de sulfato de calcio la atribuyen a una aplicación de enlucidos que se realizó en el siglo XVII e indican que la incorporación de los óxidos e hidróxidos de Fe ha podido producirse a través de la actividad biogénica o ser procedente del polvo atmosférico.</p> | <p>parámetros cristalinos ligeramente diferentes parece indicar la existencia de un proceso de disolución/recristalización.</p> <p>En la porosidad encuentran calcita y dolomita neoformada.</p>   |
| Álvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España | Indican que la pátina se origina a partir de un tratamiento aplicado en la piedra consistente en una mezcla de cal, yeso, leche o componentes derivados de la leche y pigmentos de tierra inorgánicos. La caseína de la leche actuaría como adhesivo y aglutinante mientras que la grasa de la misma lo haría como hidrorrepelente.  | <p>-contacto marcado entre la pátina y el sustrato (cuando el origen de la pátina es biológico el contacto entre la piedra y el sustrato es gradual y ambas superficies se entremezclan)</p> <p>-efecto sellante de la pátina en las fisuras que son perpendiculares al sustrato</p> <p>-ausencia de actividad o trazas biológicas</p> <p>-no encuentran una pátina similar ni en las canteras de las que venía la piedra ni en los edificios próximos al Palacio.</p> <p>-las microfisuras pueden ser debidas probablemente a la retracción que se produce durante la carbonatación de la cal. Añaden que la retracción del gel de calcio caseinato también es un fenómeno común y que su uso en el pasado como cola podría ser también causante del craquelado de la superficie, además del oscurecimiento del material.</p> <p>-presencia de elementos como P, S, K, Na y Cl que asocian a leche o a productos derivados de la leche.</p> |

| Autor                    | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|--------------------------|--|--|---|
|                          |  |  | <p>Presencia de silicatos y Fe que asocian al uso de pigmentos.</p> <p>-La poliestratificación de la pátina la atribuyen, probablemente, a la aplicación de ésta en momentos diferentes con ligeras variaciones en su composición.</p>  |
| Galanos y Doganis (2003) | Partenón, Atenas, Grecia                                   | <p>Afirman que es artificial. Lo que llaman la “epidermis” sería los restos de un tratamiento antiguo repetido en varios programas de reparación. Podría ser un tratamiento protectorio, parte de un proceso de acabado o incluso ser utilizada para rebajar el brillo del mármol recién extraído de la cantera.</p>   | <p>Referencias a trabajos previos.</p> <p>No se encuentra capa de este tipo en las superficies de los fragmentos que quedaron expuestas tras la explosión acaecida en 1687.</p>   |
| Krumbein (2003)          | Mármol de Carrara incubado con bacterias y levadura negra. | <p>Indican que el proceso de formación de la pátina del mármol se desarrolla en varias etapas, primero los hongos forman una capa de micelios gruesa, suave y esponjosa en el medio líquido de la superficie. El color de esta capa era inicialmente blanco pero después de un periodo de dos semanas las aristas de los cubos se pigmentan. Después de tres meses de incubación el micelio pasa a ser totalmente naranja o naranja-marrón.</p> <p>Las últimas etapas de estos experimentos, invariablemente, comprenden la producción de capas negras (multilaminadas, como en los estromatolitos) de varias generaciones de depósitos de pigmentos en la superficie de las rocas.</p> <p>Señalan que en muchos casos las bacterias tiñen las rocas de patinas amarillas, naranjas y en algunas ocasiones rosas o rojo púrpura. En otros casos los hongos tiñen las superficies de la roca con intensas pigmentaciones, amarillas, marrones y negras fácilmente relacionables con la formación de melanina en diferentes intensidades. Señalan que otros pigmentos orgánicos que no han sido detectados por los métodos que ellos utilizaron (análisis UV-VIS y espectroscopía de masas) pueden haber jugado también un papel importante en la compleja composición de las pátinas. Sin embargo, indican que es seguro afirmar que los organismos analizados por su grupo y otros grupos dominan la formación de pátinas de los monumentos antiguos.</p> <p>Remarcan además que el trabajo demuestra que la intervención de los hongos puede ser la causante de la formación de la pátina y no únicamente las bacterias o las algas como apuntan otros autores.</p> | <p>Indican que la pátina anaranjada que aparece se parece en el color a la pátina microestromatolítica de muchos monumentos mediterráneos.</p> <p>Se observa en SEM un biofilm grueso y cristales de whewellita y weddellita con SEM que indican son producto del metabolismo microbiano.</p> <p>Indican que los pigmentos extraídos de <i>Giberella intricans</i> son los mismos que se extraen de las muestras de piedra, esta correspondencia lleva a la conclusión de que la patina anaranjada de la roca es producto de la actividad microbiana.</p> |

| Autor        | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias  |
|--------------|---|--|---|
| Monte (2003) | Cultivo sobre mármol de la cepa de hongos <i>Sporotrichum</i> sp. | <p>La detección de oxalato en los especímenes de mármol donde se ha cultivado la cepa de hongos <i>Sporotrichum</i> sp., muestra que la actividad metabólica de los microorganismos puede causar la formación de la pátina en los monumentos. En base a esto concluye que el proceso de formación de la pátina podría haber sido alguno de los siguientes:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Las sustancias orgánicas aplicadas en la piedra en el pasado se transforman en oxalatos debido al metabolismo de los hongos. Las transformaciones de las sustancias orgánicas no pueden atribuirse sólo a reacciones químicas sin que intervengan organismos vivos porque bajo condiciones ambientales reales las sustancias orgánicas reaccionan principalmente por medio de reacciones enzimáticas.</li> <li>2. Los oxalatos encontrados en los artefactos pueden deber su origen a particulado atmosférico presente en la atmósfera. También, en este caso las reacciones de las sustancias orgánicas que dan lugar a la formación de oxalato se desarrollan a través de la actividad enzimática de los hongos.</li> <li>3. La formación de oxalatos puede estar conectada con el crecimiento de los líquenes ya que los hongos componentes de la simbiosis de los líquenes producen ácido oxálico. Sería erróneo, sin embargo, atribuir todas las formaciones de pátina a los líquenes porque la mayoría de las pátinas se encuentran donde el crecimiento de los líquenes es imposible.</li> </ol> <p>Dice que todas estas consideraciones indican la variedad de situaciones en que se detectan oxalatos. Su formación está determinada por un gran número de condiciones que tienen en común únicamente el hecho de que tuvo lugar la acción enzimática de los hongos. Señala además que no todos los hongos son capaces de formar ácido oxálico pero que la extendida presencia del oxalato en los monumentos lleva a la conclusión de que los hongos deben jugar un papel más grande de lo que se ha reconocido hasta el momento en los procesos de cambio de las rocas.</p> | Indica que todas las hipótesis sobre el origen de las pátinas se han basado en deducciones pero que en trabajos previos suyos si ha habido demostraciones de que el origen biológico de las pátinas es posible. A estas evidencias se añade la conseguida en este trabajo en el que a partir de la actividad metabólica de hongos se desarrolla una película de oxalatos sobre mármoles donde se ha cultivado una cepa de hongos. Menciona varias de las teorías existentes y señala que de la teoría, que propone que los oxalatos son producto de la actividad metabólica de los líquenes epilíticos, líquenes que posteriormente desaparecieron por el aumento de la contaminación, fue refutada cuando los oxalatos de calcio se encontraron también en ambientes internos donde el crecimiento de líquenes no era posible. Sobre la posibilidad de la aplicación de algún tipo de aceite extraído de plantas ricas en oxalatos indican que no tienen en cuenta que existen oxalatos en rocas en las que no ha habido ningún tipo de tratamiento. |

| Autor                           | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|---------------------------------|---|--|--|
| Moropoulou et al. (2003)        | Monasterio de San Francisco, Quito, Ecuador           | Relacionan la formación de la parte exterior de la costra de yeso con polución mientras que para la formación de la parte interior de la costra, compuesta por yeso y fosfato de calcio, consideran dos teorías, la de origen antropogénico y la de origen biológico relacionando el P con el origen biológico.  | Cita a otros autores y apuntan que la presencia de P es muy común en calizas, granitos y basaltos expuestos en ambientes urbanos y rurales y que ha sido adscrita a procesos biológicos.   |
| Polikreti y Maniatis (2003)     | "Stoa" este del Propylaea (Acrópolis), Atenas, Grecia | <p>Sugieren que la pátina deriva de una capa artificial aplicada deliberadamente en la superficie del mármol por razones estéticas y protectivas cuando el mármol ya se había alterado. Sugieren el posible uso de colas preparadas por el hombre. Las proporciones de los análisis EDX revelan la existencia de K, Ca, Al, y Si procedente de minerales de la arcilla, además del Fe incluido en estos que proporcionaría el color a la pátina. El descenso gradual de la presencia de minerales de la arcilla hacia el interior de la capa de fosfatos indica que provienen de depósitos ambientales que son absorbidos subsecuentemente por la capa de fosfatos. El S lo asocian a la presencia de yeso en agregados cristalinos presentes ocasionalmente en la superficie.</p> <p>Piensen que, de acuerdo con otros autores, se pudieron utilizar huesos de animal pulverizados y diluidos en un solvente apropiado. El colágeno contenido en los huesos podría haber actuado como adhesivo.</p> <p>En las conclusiones señalan que la leche, el huevo o huesos de animal pulverizados son posibles constituyentes de la receta original de la pátina. Los minerales de la arcilla con óxidos de Fe son los responsables del color de la pátina. Precisan que el color inicial debería de ser blanco como las partes blancas compuestas de fosfato cálcico y que luego la deposición de las arcillas lo cambiaría.</p> | <p>-En contra de la hipótesis del origen biológico indican que hay evidencias como la ausencia de microorganismos, la mínima presencia de oxalatos y la homogeneidad y compacidad de la pátina.</p> <p>-La morfología, grosor y homogeneidad de la capa fosfática al igual que su inesperada suavidad son indicativos de una capa artificial aplicada deliberadamente en la superficie del mármol.</p> <p>-No encuentran organismos vivos por lo que indican que no se puede apoyar la hipótesis de un mecanismo metasomático o una biomineralización. Por otra parte dicen que la presencia de oxalatos es negligible y que la cantidad de calcita es baja por lo que no parece viable un proceso de calcificación y añaden que esta ausencia simultánea de oxalatos y calcita no apoya la hipótesis de que los oxalatos se hayan ido transformando gradualmente a calcita por la acción de la luz ultravioleta.</p> <p>-No encuentran trazas de melamina tras hacer los análisis adecuados.</p> <p>-Sobre el tratamiento de Ransome señalan que requiere una primera aplicación de fosfato de calcio pero que luego se aplican otras dos capas (una solución de barita y un silicato alcalino) que deberían haber dejado una mayor concentración de Si y Ba.</p> |
| Álvarez de Buergo et al. (2004) | Monasterio de Uclés, Cuenca, España                   | <p>Se trataría de una pátina artificial en la que se utilizó algo de arcilla para darle color, posiblemente montmorillonita férrica. La cal, yeso y las arcillas según los autores se debieron de utilizar tanto para dar mayor consistencia a la pasta como para proporcionar una coloración determinada.</p> <p>La presencia de oxalatos cálcicos se justificaría por haber añadido a la pátina compuestos orgánicos de naturaleza proteica, muy posiblemente productos lácteos o derivados. No descartan que estos oxalatos tengan también un origen biológico derivado de la actividad metabólica de los líquenes.</p>   | <p>La mineralogía es calcita y yeso. Los análisis EDX confirman la existencia de pátinas de cal, de cal y yeso y de yeso.</p> <p>Sobre los compuestos de naturaleza proteica citan un trabajo previo.</p>  |



| Autor                  | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|------------------------|--|--|---|
| Giamello et al. (2004) | "Capella di Piazza del Campo", Siena, Italia                     | Transformación de la sustancia orgánica que constituía el ligante de la mezcla en oxalato. Indican que probablemente se trataría de una veladura para homogeneizar el color de la piedra, posiblemente a base de aceite de linaza cocido.  |   |
|                        | En general   | Tratamiento antrópico con fines principalmente estéticos.  | El contenido cualitativo y cuantitativo de los elementos colorantes hoy presentes se corresponden con aquellos elementos colorantes que se encuentran en la fachada y varían al cambiar la fachada. Para ellos esta característica no puede ser casual y constituye la mejor prueba de que la pátina deriva de un tratamiento antrópico con fines principalmente estéticos, tal como han planteado la mayor parte de los autores.   |
| Monte (2004)           | Cultivo sobre mármol de la cepa de hongos <i>Aspergillus sp.</i> | <p>La detección de oxalato en los especímenes de mármol donde se ha cultivado la cepa de hongos <i>Aspergillus sp.</i>, confirma los datos de experimentos previos y añade que el factor común de la formación de oxalatos es su presencia en viejos cultivos. Da una interpretación general:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se puede establecer una posible relación entre la presencia de oxalatos y aplicaciones previas de sustancias orgánicas en la piedra. Este material orgánico sería transformado en oxalatos por los hongos. Dice que es menos plausible atribuirlo a reacciones químicas espontáneas ya que es conocido que bajo condiciones reales las sustancias orgánicas reaccionan principalmente de forma enzimática.</li> <li>2. También es correcto correlacionar los oxalatos con las sustancias presentes en el particulado atmosférico ya sea su origen natural o de de la quema de combustibles. En este caso indica que los oxalatos también se forman por la actividad microbiológica.</li> <li>3. No existe duda de que los líquenes pueden ser una de las formas de la formación de oxalatos ya que al estar formados por una simbiosis el hongo que la forma es capaz de segregar ácido oxálico.</li> </ol> <p>Todas estas situaciones pueden explicar el enorme y variable número de situaciones en que se pueden encontrar oxalatos. Su formación se puede obtener bajo distintas condiciones con el factor común de ser llevada a cabo por la actividad metabólica.</p> | <p>Indica que todas las hipótesis sobre el origen de las pátinas se han basado en deducciones. Señala que autores que realizaron experimentos (Camaiti et al., 1996) observaron la presencia de oxalatos en especímenes tratados con aceite de linaza pero que a pesar de no haber sido realizados estos experimentos en condiciones asépticas descartan la actividad microbiológica y lo relacionan con transformaciones químicas espontáneas. Sobre la generación de oxalatos bajo condiciones de radiación inducidas indica que estas condiciones no se pueden comparar con condiciones reales incluso asumiendo una acumulación con el tiempo de productos oxidativos y de radiación por lo que no pueden asumirse como la causa de la formación de oxalatos.</p> <p>Indica que en trabajos previos suyos sí ha habido demostraciones de que el origen biológico de las pátinas es posible. A estas evidencias añade la conseguida en este trabajo donde detecta oxalato de calcio en piezas de mármol donde se ha cultivado un hongo (<i>Aspergillus sp.</i>) previamente aislado de la iglesia "Della Trinità" en Anguillara Sabazia (Roma)</p> |

| Autor   | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|---|--|--|---|
| Rampazzi et al. (2004)                            | -Iglesia de San Pierino (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de "San Michele in Foro" (Lucca, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Lucca, Italia) | <p>Iglesias de Lucca:</p> <p>Indican un origen químico de las películas de oxalato debido a la ausencia de biofilms, de colonias de microorganismos, a la presencia de apatito y de materia orgánica.</p> <p>De los fosfatos indican que de las diferentes teorías existentes sobre su origen (depósito de particulado atmosférico, residuos de tratamientos pasados basados en mezclas de fosfatos y silicatos, mineralización de tratamientos con contenido en compuestos de fósforo como leche o sales de caseína) descartan la del particulado atmosférico porque el particulado no suele ser tan rico en fosfato y además en las zonas donde no se ha encontrado películas de oxalato los fosfatos sólo estaban presentes en trazas. La presencia de apatito se podría atribuir a la existencia de tratamientos de conservación basados en huevo o caseína, sin embargo las interferencias ocurridas en los análisis no permitieron confirmarlo. Señalan que la parafina y los lípidos se pudieron añadir posteriormente para aumentar la hidrorrepelencia.</p> <p>En las iglesias de Pisa:</p> <p>Origen químico derivado de la degradación oxidativa de un tratamiento de conservación a base de huevo.</p> | <p>No encuentran presencia de colonias de microorganismos ni de biopelículas. Identifican cera de parafina y lípidos de origen animal como la materia orgánica presente pero no se pudieron evaluar por interferencias que ocurrieron en el análisis.</p> <p>Iglesias de Lucca:</p> <p>Origen químico de las películas de oxalato debido a la ausencia de biofilms, de colonias de microorganismos, a la presencia de apatito y de materia orgánica.</p> <p>Iglesias de Pisa: el análisis de la materia orgánica revela la presencia de protectivos a base de huevo. Indican que la tendencia similar entre el contenido de la proteína y el contenido de ácido oxálico sugiere también un origen químico derivado de la degradación oxidativa de un tratamiento de conservación a base de huevo.</p> |
| Cortázar García de Salazar y Pardo San Gil (2005) | Pórtico de la catedral de Santa María de Vitoria, España   | <p>Describen la pátina directamente como artificial al utilizar el término "intervenciones" e indicar que tienen cargas: "...han sido identificadas intervenciones de tipo monocromo, básicamente constituidas por carbonato cálcico o yesos con diferentes cargas, tierras y oxalatos,..."</p>  |   |
| Maravelaki-Kalaitzaki (2005)                      | -tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-paredes del Erechthum (Atenas, Grecia)   | <p>Apoya la hipótesis "química" (transformación de materia orgánica, procedente de tratamientos previos).</p> <p>Indica que el color de las pátinas puede ser explicado por la presencia de Fe contenido en el ocre en forma de hematites, ya que el mármol pentélico no contiene suficientes impurezas de Fe que se hayan podido concentrar en la superficie por migración hacia ésta. Los oxalatos de calcio y el hidroxiapatito podrían proceder de la transformación de sustancias orgánicas que hubieran sido aplicadas en el Partenón con propósitos estéticos y protectivos.</p> <p>En las pátinas del <b>Partenón</b> es posible que se deban a la transformación de tratamientos pasados ricos en Si, Fe y P. Cuarzo, caolinita y hematites podrían o bien provenir de</p>  | <p>-Presencia en las determinaciones EDS de Si, Fe y P.</p> <p>Ausencia de actividad biológica y aspecto del recubrimiento suave que recubre de forma homogénea el mármol. Cuando el origen es biológico el contacto entre la pátina y el sustrato es gradual y se produce una interconexión de las dos superficies.</p> <p>-Forma de distribución (uniforme) de los mapas EDS de los elementos Fe, S y P. La posibilidad de un particulado atmosférico rico en P se desestima porque en las pátinas adyacentes a las costras negras el P sólo se encuentra en trazas. Parte del S</p>  |

| Autor                    | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|--------------------------|--|--|---|
|                          |  | <p>depósitos atmosféricos o de la adición de un ocre que contuviese esos compuestos. Atribuyen la presencia de Fe, P y S (y su distribución) al posible uso de tratamientos pasados ricos en P y S como la leche mezclada con pigmentos ocres de naturaleza férrica.</p> <p>Las pátinas del <b>“Erectheum”</b> parecen enlucidos constituidos por calcita, arena silíceo, hidroxiapatito, oxalatos de calcio y hematites. La presencia de Pb en estas pátinas se atribuye a la presencia de cerusita que se encontraría en el ocre del Ática que probablemente se utilizó.</p> | <p>se atribuye a la presencia de yeso cuyo origen lo atribuyen a su formación por la transformación de la calcita bajo la influencia atmosférica o es debido a depósitos atmosféricos.</p> <p>El Pb encontrado en las pátinas del “Erectheum” era mucho mayor que en las del Partenón por lo que desestiman un origen de la polución atmosférica. Determinan la presencia de cerusita con FT-IR. La Cerusita es probable que provenga del ocre del Ática de “Laurium”. Existen evidencias históricas del abundante uso del ocre para producir acabados amarillos. Las proporciones de Pb encontradas se parecen a las encontradas en el ocre.</p> |
| Martín-Gil et al. (2005) | Catedral de Salisbury (Portada Oeste), Reino Unido     | Consideran que es un estuco especial realizado mezclando un enlucido con polvo de huesos y pequeñas cantidades de un ligante que no se ha podido determinar (posiblemente colágeno) y agua   | <p>El color de los huesos es el mismo que exhibe la pátina.</p> <p>Ausencia de bandas específicas en FT-IR de proteínas, aceites, cera de abejas y yema de huevo. No se encuentran restos de microorganismos.</p> <p>Indican que la cantidad de yeso encontrado es excesivamente alta (20% en peso) para ser considerada como el producto de la biotransformación del oxalato de calcio de los biofilms de hongos por lo que tuvo que ser aplicado deliberadamente como constituyente de una pasta.</p>   |
| Realini et al. (2005)    | Certosa de Pavia, Italia                               | Los resultados obtenidos con FT-IR y GC-MS les hacen plantear la hipótesis de la presencia de un tratamiento orgánico que ha sido casi completamente mineralizado dando lugar a la película de oxalato.  | Llegan a la conclusión de que la pátina que habían estudiado en la Cartuja de Pavia en 1983 (Alessandrini et al., 1988) presenta las mismas características en el año 2003. Resultados obtenidos con FT-IR y GC-MS en los que se determina la presencia de materia orgánica en trazas.  |
| Nardini et al. (2006)    | Iglesia Santo Stefano (fachada s. XV), Venecia, Italia | Se trataría de una antigua técnica decorativa empleada sobre los ladrillos utilizando una mezcla de sustancias oleosas quizás mezcladas con yeso. La baja cantidad de calcita en el exterior se atribuye al uso de una arcilla purificada en la capa de acabado y, por lo tanto, se excluye la cal como ligante del pigmento. Suponen que el oxalato provendría de un fenómeno de descomposición de alguna sustancia orgánica usada en el pasado como agente protector y como ligante de los colores   | <p>Presencia de whewellita, calcita y yeso en el exterior.</p> <p>Es difícil atribuir el origen de la whewellita a la deposición de polvo atmosférico porque ésta se encuentra en la capa coloreada y también, en algunos casos, en pequeña proporción en el soporte pero no sobre la superficie con un aspecto de pátina. Tampoco pueden relacionar su origen con aspectos</p>   |

| Autor               | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|---------------------|---|--|--|
|                     |   |  | <p>biológicos al no ser compatible este tipo de origen con el buen estado de las muestras.</p> <p>Detectan presencia de sustancias orgánicas con FT-IR. La ausencia de fósforo y fosfatos les hace desestimar el uso de proteínas como la caseína mientras que apuntan que el uso de sustancias oleosas como el aceite de linaza es coherente con los resultados obtenidos en su investigación y con los documentos históricos estudiados.</p>   |
| Pavía y Caro (2006) | <p>-Casa histórica, Valladolid, España</p> <p>-Iglesia de San Bartolomé Logroño, La Rioja, España</p> <p>-Iglesia de Abalos, La Rioja, España</p> <p>-Monasterio de La Piedad, Casalarreina, La Rioja, España</p> <p>-Castillo Athlumney, Condado de Meath, Irlanda</p> <p>-“St John’s Priory” , Condado de Meath, Irlanda</p> <p>-Catedral de “St Peter &amp; Paul”, Condado de Meath, Irlanda</p> | <p>Distinguen tres tipos de películas cada una con un origen diferente, una de ellas está compuesta de calcita producto del deterioro en cantera, otra es una película de oxalato con origen biogénico (monumentos irlandeses rurales) y otra compuesta de oxalato y yeso de origen antrópico y que han estudiado en los monumentos españoles caracterizados. Indican, por lo tanto, que el origen del oxalato podría ser tanto biológico como originado por el hombre. Las pátinas originadas por el hombre fueron probablemente realizadas mezclando ligantes inorgánicos como cal y yeso con aglomerantes orgánicos como leche y clara de huevo que han sido históricamente aplicados en los acabados de mampostería.</p> <p>De las pátinas de los monumentos españoles señalan que la presencia de Ca, S, Fe, P, Cl y Zn es típicamente inherente a este tipo de pátinas y que de acuerdo con Lazzarini y Salvadori (1989) la leche y el huevo podrían haber proporcionado la presencia de Ca, Fe, P, S y Cl.</p> <p>Una posible fuente de Fe es la presencia de pigmentos añadidos. Añaden que otras fuentes de Fe podrían ser los ingredientes ya mencionados (leche y huevo) o el sustrato rocoso (mica con contenido en Fe u óxidos e hidróxidos de Fe contenidos en el granito, arenisca o piedra carbonática).</p> | <p>Las películas de oxalato orgánico presentan un contacto irregular y penetrativo con el sustrato, un mayor contenido orgánico y de agua y un tapiz de cristales de oxalato delgados y prismáticos con los que hay entremezclados cristales del sustrato. Esta característica junto con la ausencia de calcita recristalizada y la existencia de un contacto penetrativo e irregular con la piedra subyacente indica la existencia de actividad biológica. También lo confirma la elevada cantidad de agua y de materia orgánica que se pierde por ignición. Dado que la naturaleza de estas pátinas parece ser de origen biológico indican que es razonable concluir que el oxalato presente en las mismas también lo es. Además añaden que al color rosa que presentan estas pátinas también se le puede atribuir un origen biológico. Sin embargo, las de origen antrópico se caracterizan por ser capas uniformes, lineares que presentan fracturas y estrías que contienen yeso y oxalato, así como elementos que se encuentran típicamente en la leche y la clara de huevo.</p> <p>La presencia de yeso y su microestructura sugieren el origen artificial. Se puede argumentar que el yeso puede proceder de procesos de sulfatación, sin embargo su estructura homogénea y el grano fino observado con SEM es diferente a la textura típicamente rugosa de una piedra afectada por sulfatación donde la materia mineral, orgánica y carbonática se encuentran atrapadas en una red de cristales de yeso lenticular. Además el yeso también está presente en las muestras de ambientes rurales</p> |

| Autor                    | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias   |
|--------------------------|--|---|--|
|                          |  |   | <p>que nunca han estado expuestas a altos niveles de tráfico rodado o a zonas industriales que son la fuente principal de s atmosférico. La presencia de estrías ocasionales evidencia el que la película ha sido aplicada con una brocha como un acabado. La presencia de fracturas en forma de mosaico determinadas mediante SEM también apoyan el origen artificial, estas fracturas junto con la elevada cantidad de calcita sugieren que probablemente se utilizó cal como uno de los ingredientes de la pátina. La cal se endurece por carbonatación y deshidratación, dos mecanismos asociados con un alto coeficiente de contracción que induce la fracturación.</p> |
| Ricci et al. (2006)      | <p>-“<i>Deposizione dalla Croce</i>” de Benedetto Antelami, Catedral de Parma, Italia<br/>-David de Miguel Ángel, Galleria dell’Accademia, Florencia, Italia</p> | <p>El objetivo del artículo no es la determinación del origen de las pátinas sino la evaluación de la técnica no invasiva de espectroscopía mid-FTIR con fibra óptica. Sin embargo, en la “<i>Deposizione dalla Croce</i>”, de Benedetto Antelami, consideran silicatos, sulfatos y oxalatos como contaminantes del mármol. Apuntan que los silicatos y sulfatos pueden proceder de la deposición seca o de polvo atmosférico, y en el David de Miguel Ángel atribuyen la presencia de yeso a restos de costras negras, a la deposición en seco o a residuos de sustancias utilizadas en 1847 durante el modelado. No indican un origen de los oxalatos pero si que señalan que su acumulación en la parte baja puede ser debido al efecto de lavado de la lluvia en las partes altas. En cuanto a los componentes orgánicos identifican cera de abeja que podría ser un residuo de los componentes usados durante el modelado o un residuo de antiguas sustancias protectivas.</p> |  |
| Martín-Gil et al. (2007) | <p>Análisis de una pasta protectora de origen celtibérico encontrada en el fondo de una cerámica del Cerro del Castillo en Ayllón (Segovia, España)</p>          | <p>Indican que se trata de una pasta usada desde la antigüedad con fines protectores. De color naranja-sepia estaba realizada de huesos machacados y cola y concluyen que es la misma pasta que fue usada por griegos, romanos y posteriormente en las catedrales y monasterios de Europa para otorgar un color cálido a la piedra y protegerla de su deterioro.</p>  | <p>-Determinan la presencia de whewellita y hueso parcialmente calcinado (hidroxiapatito) e indican que estas mismas bandas estaban presentes en los análisis realizados en pátinas antiguas (citan a Martín-Gil et al. 2005) que según Martín-Gil et al. (1999) estaban hechas con huesos machacado y cola animal y que fueron usadas por griegos, romanos y posteriormente en las catedrales y monasterios de Europa para otorgar un color cálido a la piedra y protegerla de su deterioro.</p>  |

| Autor                | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias  |
|----------------------|--|--|---|
| Benzzi et al. (2008) | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos           | <p>Afirman que se trata de una pátina artificial que contiene cal y arcillas y de la que atribuyen su color al uso de pigmentos de tierra.</p> <p>Sobre el origen de los oxalatos indican que en la puerta de “Bab Agnaou” no se puede probar el origen biológico de los oxalatos ya que no se observa presencia de microorganismos ni con microscopía óptica ni con SEM. Además la puerta se sitúa en un área con mucho tráfico donde la polución inhibe el crecimiento de líquenes. Tampoco existe una razón que explique, asumiendo el origen biológico, porque sólo uno de los bloques tenía pátina y los otros no ya que con este origen todos los bloques deberían tenerla. Este mismo hecho demuestra que su origen no es debido a la contaminación atmosférica. Por lo que la única explicación válida es la de la intervención humana.</p> <p>Indican que aunque es difícil determinar la naturaleza de los productos usados inicialmente señalan que hay una técnica parecida al “stucco” italiano llamada “Tadelakt” que consiste en aplicar una cal particular de la región de Marrakech y pulir la superficie con un jabón negro blando. Añaden que están desarrollando trabajos para comprobar este punto.</p> | <p>-Presentan morfología (rectilínea, paralela a la superficie del sustrato), espesor uniforme, regularidad en el contacto pátina-sustrato y ausencia de actividad biológica.</p> <p>-Sólo uno de los bloques tiene pátina</p> <p>-La distribución homogénea de los elementos que constituyen la pátina muestra que se trata de una mezcla de distintos componentes porque indican que según Garcia-Valles et al. (1988) cuando es natural o biológica la distribución de los elementos es heterogénea.</p> <p>-El P no está relacionado con una fase mineral pero está incluido, como los otros elementos, en la mezcla lo que se materializa en la presencia de materia orgánica.</p> <p>-La comparación entre la pátina y el mortero subyacente revelan que tiene una composición similar pero que la pátina está más enriquecida en Fe lo que puede ser explicado por la adición de óxido de Fe y por la presencia de arcillas. La distribución homogénea del Fe en la pátina y la determinación de hematites con DRX lo confirma. Atribuyen que la pátina es posterior a los años 30 porque en el mortero hay portlandita y el cemento Portland no se fabrica hasta los años 30.</p> |
| Barone et al. (2008) | Catedral de S. Giorgio, Ragusa Ibla, Sicilia, Italia | <p>Por un lado indican que la pátina es una forma de degradación pero por otro lado señalan hay una capa naranja-marrón que es un enlucido con óxidos de Fe. Sin embargo señalan que en algunas ocasiones no se encuentra esta pátina aunque sí se detecta, con SEM, la presencia de hongos (<i>Zygomyceti</i>) y bacterias (<i>Actinomiceti</i>) que en la literatura se relacionan frecuentemente con alteraciones cromáticas. Además indican que las muestras tratadas con HCl 0,1 y caracterizadas con espectroscopía infrarroja presentan restos de calcita, yeso y en algunos casos whewellita. La whewellita podría haberse formado por procesos metabólicos (líquenes o bacterias) o por medidas protectivas tomadas en el pasado, como indican los documentos históricos, en las que se aplicarían sustancias orgánicas mezcladas con pigmentos naturales que con el tiempo se transformarían en los oxalatos.</p>  | <p>-Presencia de hongos y bacterias.</p> <p>-Presencia de óxidos de hierro.</p> <p>-Presencia de calcita, yeso y whewellita.</p>  |

| Autor                      | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias   |
|----------------------------|--|--|--|
| Calia et al. (2008)        | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio, Melpignano, Italia | <p>La detección de distintas sustancias orgánicas les sugiere que se debieron utilizar diferentes medios orgánicos durante la aplicación de uno o varios tratamientos. Teniendo en cuenta esto deducen que es probable que también se pueda atribuir la presencia de aluminosilicatos a la utilización de un ocre como pigmento, para reducir el brillo o lustrar la superficie. Esto unido a la presencia de marcas de brochazos les hace suponer que se han aplicado tratamientos protectivos. Indican que hay diferentes hipótesis sobre la presencia de P. De ellas descartan el uso de los pigmentos negro marfil o negro de huesos por la ausencia del color negro característico de los mismos. Sin embargo apuntan que sólo el uso de huesos, tal y como apoyan otros autores, podría justificar el alto contenido de este elemento, como es su caso. Sugieren que podría ser similar al tratamiento referido por Cennino Cennini para tratar la madera o que también podría provenir de la interacción entre la pátina y el sustrato subyacente.</p> <p>Sobre los oxalatos, después de referir las distintas teorías (biológica, compuestos atmosféricos, tratamientos aplicados) y de indicar que se ha obtenido en laboratorio la formación de oxalato a partir de algunos productos orgánicos, apuntan que su hipótesis es que los oxalatos tendrían un origen artificial a partir de la transformación de productos orgánicos encontrados en las pátinas como huevo, aceite, cola animal o caseína. Indican finalmente que el caseinato de calcio según Lazzarini y Salvadori (1989) podría proporcionar el calcio necesario para formar el oxalato en vez del sustrato mientras que otros autores (Martin-Gil et al., 1999) estiman que el uso de cola animal, es más indicado para la pátina con oxalatos y fosfatos.</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Presencia de aluminosilicatos que pueden ser ocre o formar parte de polvo atmosférico</li> <li>-Presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo</li> <li>-En la iglesia de S. Giorgio encuentran la presencia de marcas de brochazos</li> <li>-La pátina de de la iglesia de S Giorgio es diferente, destaca el alto contenido en P que presenta la capa inferior. Los resultados de cromatografía de gases muestran como resultado la presencia de compuestos orgánicos tales como el aceite de nuez, caseína, cola animal y propóleo.</li> </ul> |
| Campos-Suñol et al. (2008) | -Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España<br>-Iglesia de San Isidoro. Úbeda, Jaén, España   | <p>Indican que las pátinas podrían provenir de un tratamiento aplicado en el pasado. Una capa protectora realizada probablemente mezclando un mortero de cal con algún ligante orgánico de naturaleza todavía desconocida. El oxalato de calcio detectado sería el resultado de la degradación de estos componentes en un ambiente rico en calcio.</p> <p>Señalan que las pátinas además de en elementos ornamentales se encuentran también en áreas bajas protegidas y húmedas aunque en menor cantidad que en los elementos ornamentales. En estos casos se encuentra siempre</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Homogeneidad de las pátinas sobre los elementos ornamentales</li> <li>-Posicionamiento paralelo</li> <li>-Presencia escasa de líquenes y hongos</li> <li>-No se encontraron pátinas similares en la piedra localizada en las canteras (actualmente cerradas)</li> <li>-En la iglesia de San Isidoro las pátinas se encuentran concentradas en los elementos ornamentales.</li> <li>-La coincidencia temporal en las fachadas sobre las que aparece la pátina, tanto las de nueva</li> </ul>  |

| Autor               | Monumento  | Origen pátina   | Evidencias  |
|---------------------|--|---|---|
|                     |  | <p>apatito junto con los oxalatos lo que podría explicarse por la aplicación de un tratamiento diferente en sillares ya alterados. Además también consideran la hipótesis de un origen biológico en estas pátinas porque no se espera que estos elementos protectivos aparezcan en morteros y elementos soportantes (piedra "Viva").</p> <p>Además detectan trazas de líquenes en estas zonas. A pesar de considerar la hipótesis biológica para este último tipo de pátinas señalan que se necesita un estudio más detallado de los minerales y en el análisis de los componentes orgánicos para confirmar la hipótesis.</p>   | <p>construcción como sobre las que fueron remodeladas, parece indicar que fue un tratamiento aplicado en el momento de la construcción o remodelación (periodo del Renacimiento) para proteger los elementos ornamentales realizados con la piedra porosa "Franca".</p> <p>-Oxalato: la alta fluorescencia de los resultados obtenidos con Raman podría ser atribuida a trazas de degradación y a productos de la oxidación resultantes de la alteración de ligantes proteicos.</p> <p>-Al y Si son indicativos de la presencia de minerales de la arcilla. El Fe es atribuido a la presencia de minerales de la arcilla y óxidos de Fe aunque también puede aparecer como particulado atmosférico junto con Br, Zr y Pb.</p> <p>-Presencia de microfisuras perpendiculares a la superficie de la pátina (de las paralelas indican que se han producido por el crecimiento de sales) que parecen haberse producido por retracción de la pasta original.</p> <p>-Fosfatos y nitratos podrían evidenciar la existencia de actividad biológica o de un compuesto orgánico.</p> |
| Nevin et al. (2008) | Pintura mural de la iglesia de Agios Sozomenos, Galata, Chipre | <p>Señala que el origen de los oxalatos es desconocido pero que hay varias hipótesis relacionadas con la degradación de los ligantes (proteínas u otros materiales orgánicos) al ataque de ácido oxálico producido por líquenes en carbonatos. Señalan además que los aminoácidos también han sido asociados con la presencia de oxalatos poniendo en consideración la relación entre los materiales orgánicos y la formación de oxalatos. Sobre el oxalato de Cu indican que es raro pero que sí se han señalado casos de su formación inducida por líquenes debido al ataque de ácido oxálico sobre minerales del tipo sulfato de cobre. También se han descrito como un producto de la corrosión del bronce. Señala que en su caso el origen de los oxalatos y el mecanismo de su formación no están claros.</p> | <p>Ligante de las pinturas identificado por cromatografía de gases como caseína.</p>  |
| Ruggeri (2008)      | Fuente Gaia de Siena, Italia                                   | <p>Interpretan las capas como el resultado de un proceso de mineralización de tratamientos antiguos protectivos o decorativos. Además consideran que la primera capa (whewellita) podría representar una primera aplicación y la segunda capa (weddellita) una aplicación posterior.</p>  | <p>-Uniformidad y continuidad de las capas</p> <p>-Grosor de las capas (5-80 <math>\mu\text{m}</math>)</p> <p>-Presencia de partículas de ocre</p>  |



| Autor                    | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|--------------------------|---|--|--|
| Sansonetti et al. (2008) | Capas pictóricas de un alto relieve dedicado a San Siro, que se encuentra en la iglesia de los Santos Gervasio y Protasio (Pavía, Italia). Aunque ahora se encuentra en una capilla estuvo en un principio en la portada de la iglesia. | La weddellita se encontró en toda la policromía y podría provenir de la mineralización de algún componente orgánico previo utilizado como ligante.   | Se trata de capas pictóricas.  |
| Droghini et al. (2009)   | Catedral de Siena, Siena, Italia  | <p>-Dicen que las pátinas se realizaron a base de aceite de linaza y pigmentos y relacionan el yeso presente con procesos de sulfatación. Pero añaden que si son artificiales la apariencia actual no debe ser igual que la original ya que el oxalato no puede ser original. Señalan que todavía no se sabe muy bien cual puede ser el origen del oxalato y explican las diversas hipótesis sobre el mismo. Teniendo en cuenta su suposición sobre el origen artificial indican que las pátinas son el resultado de una mezcla original de una sustancia orgánica que actuó como ligante con una carga todavía reconocible como componente pigmentante.</p> <p>-Dos de los tipos de pátina que clasifica (G1 y GE) se encuentran sobre una capa fina de enlucido presumiblemente aplicada para obliterar o mitigar las irregularidades del color del mármol subyacente y para dar a la tonalidad del subsecuente acabado un aspecto más homogéneo.</p> <p>-De G1 y G2 indican que al encontrarse en áreas pequeñas suponen que se han producido debido a aplicaciones realizadas tras sustituciones de la piedra u otras intervenciones locales para adaptar el color con el entorno.</p> <p>-De R1 y R3 indican que se debieron usar para realzar y mantener el color natural de la piedra (rojo ammonítico) que como observaron en las zonas sin tratar es muy heterogéneo e incluso tiende a apagarse o desaparecer con la exposición a los agentes atmosféricos. De R2 interpretan, en cambio, la película como un acabado no transparente cuya mezcla de ocre rojo reproduce la media del color de la piedra haciendo la superficie de este material completamente uniforme.</p> <p>-De la película observada sobre serpentinita dicen que está formada casi exclusivamente por oxalato (y por lo tanto originalmente por aceite de linaza) con, ocasionalmente,</p> | <p>-Uso del aceite de linaza confirmado por documentos históricos.</p> <p>-Cada tipo de película de oxalato es característica y está asociada a un tipo de material.</p> <p>-Las características encontradas en muestras de monumentos de otros estudios suyos, junto con el punto anterior, confirman el origen antrópico.</p> <p>-Inciden en que no hay proceso natural (acción de microorganismos o deposición atmosférica) que pueda explicar que cada tipo de película sea característica.</p> <p>-Los constituyentes de la carga nunca son aleatorios, al contrario para cada tipo de película siempre hay el mismo tipo de relleno, ocre de Fe, negro de carbón o ambos.</p> <p>-Hacen experimentos con aceite de linaza y una carga para ver como podría haber sido el aspecto original.</p> <p>-Señalan que hay documentación histórica que refiere el uso del aceite de linaza sobre el mármol negro. Dicen que esta documentación del 1300 atestigua esta práctica como normal y además especifica la sustancia orgánica.</p> |

| Autor                   | Monumento   | Origen pátina  | Evidencias   |
|-------------------------|---|--|--|
|                         |   | algunas cantidades de negro de carbón. De nuevo el objetivo era realzar y mantener el color original a través del efecto mojado perdurable que proporciona el aceite de linaza.  |  |
| García de Miguel (2011) | <p>-Iglesia de Santa María, Aranda de Duero, Burgos, España</p> <p>-Iglesia de San Pablo, Valladolid, España</p>  | <p>Ya asigna el origen artificial al indicar que se trata de una jabelga (la <b>jabelga</b> es una mezcla de cal, polvo de mármol - marmolina- y agua). De los oxalatos dice que son seguramente procedentes de la oxidación del aglutinante orgánico.</p> <p>-El aceite de linaza se transforma en oxalatos</p>   |  |
| Calia et al. (2011)     | <p>-Catedral de Altamura, Bari, Italia</p> <p>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia</p> <p>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada</p> <p>-Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo, Lecce, Italia</p> | <p>- Consideran a las pátinas de la catedral de Altamura y de la iglesia de San Giorgio en Melpignano capas artificiales. La degradación del ligante podría haber dado lugar a la presencia de los oxalatos (cita a otros autores). El yeso es una capa de alteración externa la pátina.</p> <p>-Capa artificial. A los oxalatos les atribuyen el mismo origen que en el caso de la catedral. De la calcita indican que proviene del sustrato. Los minerales de la arcilla los relacionan con el uso de pigmentos ocre. Sin embargo, de una de las muestras de esta iglesia indican que a pesar de la evidencia de la existencia de oxalatos no tienen ninguna evidencia de que este compuesto provenga de la degradación de un componente orgánico y por otra parte indican que los depósitos de arcillas ricas en Fe son el producto residual de la alteración de rocas carbonáticas, hecho muy común en la región de Apulia, lo que contribuye a la composición del polvo atmosférico local.</p> <p>-Sin determinar. Indican que a pesar de la evidencia de la existencia de oxalatos no tienen ninguna evidencia de que este compuesto provenga de la degradación de un componente orgánico y por otra parte indican que los depósitos de arcillas ricas en Fe son el producto residual de la alteración de rocas carbonáticas, hecho muy común en la región de Apulia lo que contribuye a la composición del polvo atmosférico local.</p> | <p>-Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante. Presencia de arcillas. Gracias al análisis SEM-EDS observan una concentración equiparable de Si, Al y Fe en toda la pátina lo que les sugiere la presencia de partículas ricas en Fe distribuida en una matriz de aluminosilicatos.</p> <p>-Aunque las arcillas podían haber sido tanto añadidas como provenientes del polvo atmosférico los resultados obtenidos en microscopía óptica les indican que se trata de una lechada de cal que contiene ocre amarillo. Presencia de oxalatos.</p> <p>-Presencia de arcillas y oxalatos</p> |

| Autor                  | Monumento  | Origen pátina  | Evidencias   |
|------------------------|--|--|--|
| Giamello et al. (2011) | -Palacio Binducci, Siena, Italia<br>-Palacio Calusi-Giannini, Siena, Italia<br>-Ayuntamiento, Siena, Italia  | Describen dos tipos de películas de oxalatos<br><br><i>Primer tipo:</i> encontrada generalmente sólo en los elementos ornamentales. El origen podría ser una intervención estética.<br><br>El <i>segundo tipo</i> , consistente únicamente en whewellita, está siempre presente en la superficie de la fachada y se superpone al primer tipo y a las juntas de los ladrillos. Indica que también procede de una intervención estética derivada de un tratamiento transparente con aceite de linaza.  | Son similares a las pátinas estudiadas anteriormente en el ayuntamiento y en los palacios Rettore y Rinnovati de Siena.<br><i>Primer tipo:</i> la naturaleza de las cargas, el color, la homogeneidad y el hecho de que se encuentren de forma única la proporción carga-matriz en una fachada, así como la constante presencia de elementos arquitectónicos homólogos en una misma fachada revela que es una intervención estética.<br><i>Segundo tipo:</i> es muy parecida al tipo de película encontrada en la serpentinita del ayuntamiento y de la catedral, donde había referencias del uso del aceite de linaza (Droghini et al. 2009). |
| Parra Crego (2011)     | -Iglesia de Montesión, Palma de Mallorca, España<br><br>-Catedral de Mallorca, Palma de Mallorca, España<br><br>-Palacio de la Almudaina, Palma de Mallorca, España<br><br>-Fachada del Convento de Sta. Teresa, Palma de Mallorca, España | -Artificial (habla de la presencia de granos finos de pigmento)<br><br>-Artificial (habla de la capa interna como capa pictórica coloreada por arcillas y óxidos de Fe) Capa 1: del fosfato de Ca dice que se encuentra en toda la masa de la pintura aunque indica que también podría tratarse de negro carbón finamente molido, ya que aparecen puntos negros de carbón). Sobre el aluminio indica que puede proceder tanto de las arcillas como de alumbres. De la capa 2 dice que está coloreada con arcilla y negro de carbón vegetal, de la capa 3 dice que se corresponde con una costra negra y que se pueden identificar partículas cerámicas silicatadas procedentes de motores diésel.<br><br>Indica el origen artificial al decir que es una policromía al óleo con aceite de linaza, el pigmento azul es azurita y el pigmento negro es negro de carbón vegetal. Aparece cera de parafina de una aplicación protectora moderna.<br><br>-Del yeso indica que procede de la contaminación atmosférica.<br><br>En general dice que la disparidad de los resultados de los componentes orgánicos no le permite llegar a conclusiones y que la disparidad en la cronología de las superficies hace pensar en un tipo de protección de superficies que se ha usado desde tiempos ancestrales. También da otra alternativa que cree más plausible y es que sean intervenciones recientes (siglo XIX en adelante) aplicadas sobre piedra previamente limpia libre de su anterior pátina o policromía y descostrada. | -Se detectaron aminoácidos procedentes de albúmina mediante cromatografía.<br><br>-Detecta por cromatografía de gases la presencia de los ácidos grasos palmítico y esteárico, esto unido a la proporción C16/C18 en torno a ½ le indica que podría tratarse de grasa animal. En una de las muestras de la torre añade que se detectó algo de aceite de linaza al aparecer en un cromatograma con una traza de ácido azelaico.   |

## **ANEXO III.b**

**Recopilación de las hipótesis sobre el origen de los componentes minerales de las pátinas estudiadas por diversos autores, así como las evidencias utilizadas para plantear o sostener la hipótesis**



**Recopilación de las hipótesis sobre el origen de los componentes minerales de las pátinas estudiadas por diversos autores, así de como las evidencias utilizadas para plantear o sostener estas hipótesis.** Nota aclaratoria: No se incluyen las conclusiones obtenidos como resultado del estudio realizado para la presente tesis. En la columna de monumento a veces se refieren piezas arqueológicas u otro tipo de artefacto.

| Autor                       | Monumento  | Origen CALCITA  | Evidencias  | Origen pátina   |
|-----------------------------|--|---|---|---|
| Franzini et al. (1984)      | Iglesia de San Martino (Luca) y cerca de 60 monumentos que no especifica en Pisa (Italia) y proximidades:<br>Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia   | Contaminación procedente del sustrato durante la toma de muestras aunque no excluyen que la calcita sea propia de la pátina.                      |   | Artificial  |
| Del Monte y Sabbioni (1986) | Catedral Reggio Emilia, Italia   | Atribuida al sustrato. Sólo en algún caso la consideran parcialmente neoformada.  |   | Natural   |
| Gratzu (1986)               | Muestras procedentes de monumentos de mármol romano  | Puede ser tanto un componente original de la pátina o haberse formado en los primeros estadios de la diagénesis de la misma al igual que el yeso. | Muy abundante   | Artificial  |
| Alessandrini et al. (1988)  | Certosa de Pavia, Italia   | Residuo del mármol (sustrato)   |   | Artificial  |
| Alessandrini et al. (1989a) | Catedral de Cagliari, Italia   | Perteneciente a la pátina.  | Presente sobre distintos tipo de sustrato pétreo  | Artificial  |
| Alessandrini et al. (1989b) | Catedral de Parma, Italia<br>Catedral de Como, Italia<br>Templo de Castori, Roma, Italia<br>Iglesia S. Maria dei Miracoli, Brescia, Italia<br>Catedral de Cagliari, Italia<br>Foro del templo de Saturno, Roma, Italia | Es un componente de la pátina y no producto de contaminación.   | Consideran que las distintas cantidades que encuentran en las muestras y el hecho de que este en algunas muestras en cantidades comparables con las de oxalato hacen pensar que es un componente de la pátina y no contaminación. | No lo indican   |
| Amadori et al. (1989)       | Palacio Ducal, Urbino, Italia  | Por contaminación al tomar parte del sustrato pétreo.   |   | Artificial  |
| Appolonia et al. (1989)     | Frescos de la Catedral de Aosta, Italia  | Procedente de cal o agua de cal.  |   | Artificial  |
| Fassina (1995)              | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia)<br>Pilares acritanos   | Procedente del mármol original  |   | Artificial  |
| Bruni et al. (1996)         | Fachada de la iglesia de S. Paolo Converso, Milán, Italia  | Contaminación del sustrato calcáreo.  |   | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva. |

| Autor                          | Monumento  | Origen CALCITA  | Evidencias  | Origen pátina |
|--------------------------------|--|---|---|---------------|
| Casarino et al. (1996)         | Edificios del centro de Genova, Italia   | Componente normal de un mortero.  |   | Artificial    |
| Chiari (1996)                  | Monpantero cerca de Susa, Piamonte, Italia, edad de Hierro, VI-V milenio a.C. (pinturas rupestres)   | Componente junto con aragonito del pigmento (biocalcarenita machacada).   | No cree probable que se usara la cal apagada en la Edad del Hierro.   | Artificial    |
| Pavía Santamaría et. al (1996) | -Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España<br>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España<br>-Iglesia de San Bartolomé, Logroño, España | Mineral típico del substrato sobre el que se encuentra la pátina.   |   | Artificial    |
| Blázquez et al. (1997)         | Seo de Urgel, Lérida, España   | Biom mineralización.  | Morfologías: esferulítica, fábricas pseudoradiales. Fábricas similares de estromatolitos se han relacionado con mineralización producida por microorganismos.   | Natural       |
| García-Vallès et al. (1997)    | Catedral de Tarragona, España  | Producto de procesos de disolución-precipitación controlados por los microorganismos que disuelven el carbonato de la roca comenzando por los bordes de grano. Indican que la mayor parte de la micrita que forma esta capa se origina de la calcificación de y por los organismos epilíticos. Indican que por otra parte se produce la cristalización de calcita en la parte externa de los organismos epilíticos produciendo una capa de mineralización en la superficie de la piedra.<br>Indican que los mecanismos de producción de la calcita son probablemente debidos a un exceso de $\text{Ca}^{2+}$ excretado por los microorganismos que lo concentran en su superficie externa y que la producción de $\text{CO}_2$ asociada a la respiración microbiana contribuye a la formación de $\text{HCO}_3^-$ lo que provoca la precipitación de calcita. También señalan que existe precipitación de otras fases minerales como el oxalato de calcio y el fosfato de calcio que pueden estar | Encuentran la formación de calcita “spiky” en contacto con la roca. Esta textura ha sido interpretada en otras ocasiones como un producto de la infestación de los cristales de calcita por alfombras microbianas, biofilms mucilaginosos y filamentos de hongos. | Natural       |

| Autor                           | Monumento                                   | Origen CALCITA  | Evidencias   | Origen pátina |
|---------------------------------|---|---|--|---------------|
|                                 |   | relacionadas con ácidos orgánicos secretados por la actividad metabólica del biofilm.   |  |               |
| Previde Massara y Perego (2000) | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano   | Sólo hay presencia de calcita en la pátina amarilla y consideran que es por contaminación del sustrato pétreo (travertino).   | La ausencia de la calcita en la pátina la fundamentan en que la calcita derivada de la cal usada en el enlucido se ha transformado en oxalato de calcio ya que no hay deterioro en el travertino donde la pátina está todavía intacta. | Artificial    |
| Garcia-Vallès et al. (2000)     | Cantera de Mármol de Belevi, Efeso, Turquía | La actividad de los microorganismos ha podido contribuir a la reprecipitación de la calcita.  | Presencia de microorganismos (p. ej. Bacterias, algas) capaces de precipitar calcita. Se han encontrado formaciones botroidales semejantes en cultivos realizados en laboratorio sobre calcarenita.                                    | Natural       |
| Alvarez de Buergo et al. (2002) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España     | Afirman que la calcita forma parte de la pátina aunque parte de ella provenga del sustrato por contaminación. Por otra parte la calcita de la capa más externa la atribuyen a la adhesión de polvo atmosférico.   |  | Artificial    |
| Colombo et al. (2002)           | Fuente de Neptuno, Trento, Italia           | Aunque no habla específicamente del origen de la calcita, indican que la pátina se ha formado la acumulación de concreciones calcáreas formadas por la dureza media del agua de la fuente. Añaden que los mecanismos de corrosión relacionados con el material calcáreo de la fuente pueden proporcionar carbonato de calcio adicional para los procesos de cristalización.   | Abundancia de concreciones calcáreas y dureza del agua de la fuente.   | Natural       |
| Garcia-Valles et al. (2002)     | Cantera de Belevi (Efeso, Turquía)          | De la pátina que contiene principalmente calcita y un poco de weddellita afirman que está formada por la actividad de organismos como líquenes, algas unicelulares y bacterias. Indica que el proceso de micritización promovido por las bacterias y algas comienza en el contacto entre el mármol y los organismos generando calcita y oxalato de calcio. Asocian las áreas micríticas con niveles ricos en materia orgánica originados por condiciones reductoras anaeróbicas que causan la | Fábricas de reemplazamiento neomórfico.  | Natural       |



| Autor                                    | Monumento  | Origen CALCITA  | Evidencias  | Origen pátina |
|--|--|---|---|---------------|
|  |  | precipitación durante el crecimiento microbiano. La materia orgánica inhibe el crecimiento de la calcita. Además atribuyen la secuencia de niveles micríticos y microesparíticos a cambios climáticos locales que dan lugar a una colonización diferente y por tanto a un origen diferente de la calcita.   |   |               |
| Valls del Barrio et al. (2002)           | Catedral de Lérida, España   | Calcita neoformada.   | Indican que la presencia de dolomita de tamaño micrítico con parámetros cristalinos ligeramente diferentes parece apuntar a la existencia de un proceso de disolución/recristalización. En la porosidad encuentran calcita y dolomita neoformada. | Natural       |
| Alvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España  | La calcita, indican que ser considerada como formadora de la pátina aunque no desestiman que parte de la detectada en los análisis provenga de contaminación del sustrato. La calcita de la capa más externa proviene de la adhesión de polvo atmosférico.  | Los análisis realizadas con microsonda electrónica confirman que si que forma parte de la pátina.   | Artificial    |
| Alvarez de Buergo et al. (2004)          | Monasterio de Uclés, Cuenca, España  | La calcita provendría de la cal utilizada para la realización de la pasta aplicada.   |   | Artificial    |
| Rampazzi et al. (2004)                   | -Iglesia de San Pierino (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de "San Michele in Foro" (Lucca, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Lucca, Italia) | Puede ser debida al depósito de particulado atmosférico o a la recristalización de calcita del sustrato o al uso de tratamientos de conservación basados en mezclas de leche y cal.   |   | Artificial    |
| Nardini et al. (2006)                    | Iglesia Santo Stefano (fachada s. XV), Venecia, Italia   | La baja cantidad de calcita en el exterior la atribuyen al uso de una arcilla purificada en la capa de acabado y por lo tanto excluyen la cal como ligante del pigmento. Sí que explican que la calcita podría estar dentro de la arcilla utilizada para realizar los ladrillos y provenir de cal utilizada como desgrasante. Sin embargo, esta explicación es relativa a su origen en los ladrillos y no en la superficie exterior de estos. |   | Artificial    |

| Autor                  | Monumento  | Origen CALCITA   | Evidencias   | Origen pátina               |
|------------------------|--|--|--|-----------------------------|
| Pavía y Caro (2006)    | -Casa histórica, Valladolid, España<br>-Iglesia de San Bartolomé Logroño, La Rioja, España<br>-Iglesia de Abalos, La Rioja, España<br>-Monasterio de La Piedad, Casalarreina, La Rioja, España<br>-Castillo Athlumney, Condado de Meath, Irlanda<br>-“St John’s Priory” , Condado de Meath, Irlanda<br>-Catedral de “St Peter & Paul”, Condado de Meath, Irlanda | En las pátinas de origen antrópico (monumentos españoles) la calcita podría provenir del uso de cal. Además señalan que la presencia de <b>Ca</b> junto con S, Fe, P, Cl y Zn es típicamente inherente a este tipo de pátinas y que de acuerdo con Lazzarini y Salvadori (1989) leche y huevo podrían haber proporcionado la presencia de Ca, Fe, P, S y Cl. | En las pátinas que han clasificado como de origen antrópico, la presencia de fracturas en forma de mosaico determinadas mediante SEM también apoyan el origen artificial, estas fracturas junto con la elevada cantidad de calcita sugieren que probablemente se utilizó cal como uno de los ingredientes de la pátina. La cal se endurece por carbonatación y deshidratación, dos mecanismos asociados con un alto coeficiente de contracción que induce la fracturación. | Natural y artificial        |
| Droghini et al. (2009) | Catedral de Siena, Siena, Italia   | En una de las pátinas (G1) parece haber sido aplicada una capa de cal como base para igualar el color del mármol subyacente.   |  | Artificial                  |
| Calia et al. (2011)    | -Catedral de Altamura, Bari, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo, Lecce, Italia   | En la muestra de la Iglesia de Santa Elisabetta indican que la calcita proviene del sustrato pétreo. En las demás muestras no indican nada.  |  | Artificial y sin determinar |

| Autor                           | Monumento  | Origen DOLOMITA   | Evidencias  | Origen pátina |
|---------------------------------|--|---|---|---------------|
| Alaimo et al. (1996)            | -Claustro de la Catedral de Monreale, Italia<br>-Catedral de Palermo, Italia<br>-Iglesia S. Maria della Catena, Palermo, Italia<br>-Edificio reciente, Palermo, Italia | Cuarzo atribuido a particulado atmosférico.   |   | Artificial    |
| Navarro-Gascón et al. (1996)    | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España  | Procedente del sustrato por contaminación al tomar la muestra.  |   | Artificial    |
| Pavía Santamaría et al. (1996)  | -Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España<br>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España   | Mineral típico del sustrato sobre el que se encuentra la pátina.  |   | Artificial    |
| Valls del Barrio et al. (2002)  | Catedral de Lérida, España   | Dolomita neoformada.  | Indican que la presencia de dolomita de tamaño micrítico con parámetros cristalinos ligeramente diferentes parecen indicar la existencia de un proceso de disolución/recristalización. En la porosidad se encuentra calcita y dolomita neoformada | Natural       |
| Alvarez de Buergo et al. (2004) | Monasterio de Uclés, Cuenca, España  | La presencia de dolomita se deba probablemente al efecto de la contaminación del sustrato pétreo en la operación de muestreo, |   | Artificial    |

| Autor                                     | Monumento   | Origen YESO   | Evidencias  | Origen pátina  |
|---|---|---|---|--|
| Alunno Rossetti y Tabasso Laurenzi (1973) | -Arco de Trajano (Benevento, Italia)<br>-Catedral de San Petronio (Bologna, Italia)<br>-Catedral de San Giacomo (Roma, Italia)<br>-Coliseo (Roma, Italia) | Pátina negra formada por depósitos de polvo y residuos de combustible.  |   | No referenciado como tal, ligado al origen de los oxalatos |
| Guidobaldi et al. (1982 y 1984)           | -Arco de Tito (Roma, Italia),<br>-Arco de Constantino (Roma, Italia)<br><br>-“Colonnace” en el Foro de Nerva (Roma, Italia)                               | - Tratamiento a base de yeso en una de las capas.<br>- Ligante de un tratamiento junto con calcita y pigmento de hierro.<br><br>- Producto de alteración junto a silicatos cristalinos (feldespato) en una de las capas.                  |   | Artificial<br><br>Artificial<br><br>Artificial             |
| Del Monte y Sabbioni (1983)               | Catedral de Santa Maria dell'Assunta (Venecia, Italia)<br>Iglesia de Santa Fosca (Venecia, Italia)  | Impurezas.  |   | Natural  |
| Franzini et al. (1984)                    | Iglesia de San Martino (Luca) y cerca de 60 monumentos que no especifica en Pisa (Italia) y proximidades: Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia   | Producto de sulfatación del oxalato.  |   | Artificial   |
| Colombo et al. (1996)                     | Ca'Granda (Universidad de Milán, s. XVII). Antiguo hospital. Milán, Italia  | Constituyente de alguno de los acabados y de algún mortero.<br><br>En el grupo B de muestras indican que la capa roja podría estar constituida por un pigmento rojo (ocre) mezclado con un aglutinante inorgánico (yeso o cal sulfatada). | La presencia de agregados de cuarzo y otros silicatos junto con la distribución del S les hace pensar en las muestras del grupo D como de un mortero de yeso.                       | Artificial   |
| Del Monte y Sabbioni (1986)               | Catedral Reggio Emilia, Italia  | Asociado a SO <sub>2</sub> y partículas carbonosas procedentes de la polución urbana e industrial.  | No sólo el grosor de la costra sino la forma en que evoluciona la alteración química (describe características observadas con microscopía) y la presencia de partículas carbonosas. | Natural  |
| Gratzu (1986)                             | Muestras procedentes de monumentos de mármol romano   | Puede ser tanto un componente original de la pátina como haberse formado en los primeros estadios de la diagénesis de la misma al igual que la calcita.   | Muy abundante.  | Artificial   |

| Autor                       | Monumento   | Origen YESO  | Evidencias   | Origen pátina |
|-----------------------------|---|--|--|---------------|
| Del Monte et al. (1987)     | Tablas Palatinas de Matera, murallas de la ciudad de Gela, Arco de Trajano ( Benevento), Arco de Constantino (Roma), Mausoleo de Teodoro (Ravena), Torre de la Campana (Chiusi), Catedral de Massa Maritima (Grosseto), Palacio comunal de Norcia, Abadía de S. Eutezio (Perugia), Abadía de Sassovivo (Perugia), Catedral de San Benedetto (Norcia), Catedral de Pienza (Siena), templo de Malatestiano (Rimini), murallas de Camerino, catedral de S. Petronio (Bologna) y en la Columna de los Franceses (Ravena). También en afloramientos naturales: Alpes Apuanos (Carrara), Monte Subasio (Asís) e isla Palmanova (La Spezia). Italia. | A partir de la transformación de la calcita por un proceso de sulfatación.   |  | Natural       |
| Alessandrini et al. (1988)  | Certosa de Pavia, Italia  | Producto de la degradación de compuestos carbonáticos por acción del SO <sub>2</sub> de la atmósfera o producto de haber sido añadido como la base para el color (esté último lo desestiman). Es probable que el yeso haya podido penetrar gracias a la ayuda de los agentes atmosféricos a través de las fisuras por medio de evaporación y cristalización sucesiva de sales. El yeso puede ser también atribuido, al menos en parte, al agua que percola procedente de zonas en las que se ha encontrado la presencia de yeso, ya sea como producto de degradación o como componente de un estuco o acabado. | No consideran que sea la base del color porque su distribución no coincide con la del hierro (causante del color).<br><br>Al indicar que puede ser debido a un proceso de degradación a través de los agentes atmosféricos de la calcita o del oxalato de calcio señalan que esto último es muy difícil por la baja solubilidad del oxalato de calcio. | Artificial    |
| Alessandrini et al. (1989a) | Catedral de Cagliari, Italia  | Producto de alteración de la calcita como producto de los contaminantes atmosféricos.  | Asociado a la presencia de costras oscuras.  | Artificial    |

| Autor                       | Monumento  | Origen YESO  | Evidencias  | Origen pátina |
|-----------------------------|--|--|---|---------------|
| Alessandrini et al. (1989b) | Catedral de Parma, Italia<br>Catedral de Como, Italia<br>Templo de Castori, Roma, Italia<br>Iglesia S. Maria dei Miracoli, Brescia, Italia<br>Catedral de Cagliari, Italia<br>Foro del templo de Saturno, Roma, Italia | Degradación de la calcita y/o del oxalato cálcico relacionado con las condiciones del entorno (por ejemplo: lluvia ácida).   | Se encuentra en distintas localizaciones (sobre la pátina, distribuido en el interior o en contacto con el sustrato).   | No lo indican |
| Amadori et al. (1989)       | Palacio Ducal, Urbino, Italia  | Atribuido a la acción de los contaminantes atmosférico sobre las partes calcáreas del monumento.   |   | Artificial    |
| Appolonia et al. (1989)     | Frescos de la Catedral de Aosta, Italia  | Aplicado intencionadamente.  |   | Artificial    |
| Bralia et al. (1989a)       | Fuente "Gaia" de Siena, Italia   | No hay suficientes elementos para determinar si se trata de un depósito o es producto de la interacción de los agentes atmosféricos con el sustrato mármoleo.  |   | No lo indica  |
| Mazzeo et al. (1989)        | Portal central de Bronce (S. XVI) de la Catedral de Loreto (AN), Italia  | Particulado atmosférico.   |   | Artificial    |
| Del Monte (1991)            | Columna de Trajano, Roma, Italia   | Formado por la interacción entre la superficie y aerosoles atmosféricos actuales que contienen grandes cantidades de SO <sub>2</sub> y partículas carbonosas.  | Se encuentra sobre la pátina y sólo cuando ésta falta está sobre el sustrato lo que prueba que es subsecuente a la formación de la pátina.  | Natural       |
| Casoli y Mangia (1991)      | Baptisterio y esculturas policromadas de los profetas Isaías y David en el baptisterio (Parma, Italia)   | Acción de los contaminantes del agua y del aire.   |   | No lo indican |
| Alaimo y Montana (1993)     | Claustro de la Catedral de Monreale (Monreale, Italia)<br>Catedral e Iglesia S. Maria della Catena (Palermo, Italia)   | Proceso de alteración.<br>En la segunda fase de este proceso de alteración el yeso se convierte en el mineral más estable, y se acompaña con el desarrollo de fracturas secundarias lo que aumenta la permeabilidad de la interfaz capa-roca fresca. | En el área urbana de Palermo el yeso está relacionado con la precipitación de agua de lluvia enriquecida en iones SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Indican además que el origen de estos iones, en este caso, está poco relacionado con el origen antropogénico debido a la emisión de SO <sub>2</sub> y más con la gran influencia del spray marino y con las partículas de yeso arrastradas por el viento. | Natural       |

| Autor                         | Monumento   | Origen YESO   | Evidencias   | Origen pátina   |
|-------------------------------|---|---|--|---|
| Añorbe Urmeneta et al. (1994) | Distintos monumentos de Zamora (sin especificar), la catedral de Zamora (aparece en una fotografía) y la iglesia de la Magdalena en Zamora, España.   | Los derivados de la leche y los huevos pueden aportar distintos elementos como caseína (origen del ión oxalato), <b>Ca</b> , Na, K, Mg, Mn, Fe, Cu, P, <b>S</b> y Cl que pueden transformarse con el tiempo en sustancias estables como oxalatos cálcicos, <b>yeso</b> , cloruros, oxi/hidróxidos de hierro, etc. | Menciona a diversos autores que apuntan el uso de caseína, clara de huevo, leche o incluso orina de animales domésticos. | Artificial  |
| Fassina (1994)                | Madonna dell'Orto, Venecia, Italia  | Producto de alteración derivado de la actividad industrial.   |  | Artificial  |
| Navarro-Gascón et al. (1996)  | Monasterio de Silos, Burgos, España   | El yeso es interpretado como ajeno a la pátina (restos de moldes o depósito ambiental).   |  | Artificial  |
| Amadori y Amadori (1996)      | Palacio Ducal, Portada de la iglesia de S. Agostino y Portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro, Italia   | El yeso se atribuye por un lado a las capas hechas de yeso (enlucido) y por otro a la alteración de la superficie pétreo.   |  | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva.   |
| Bruni et al. (1996)           | Fachada de la iglesia de S. Paolo Converso, Milán, Italia   | La presencia de yeso está probablemente relacionada con un proceso de degradación de la piedra calcárea.  |  | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva.   |
| Burragato et al. (1996)       | Templo "Rotondo", Roma, Italia  | Componente de la costra negra.  |  | No queda bien definido.<br>Sin conclusión definitiva.   |
| Casarino et al. (1996)        | Edificios del centro de Genova, Italia  | Componente normal de un mortero.  |  | Artificial  |
| Chiari (1996)                 | -Rocca di Cavour.<br>Cavour, Piamonte, Italia.<br>Finales del Neolítico, IV milenio a. C.<br><br>-Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)<br>Monpantero cerca de Susa, Piamonte, Italia, edad de Hierro, VI-V milenio a.C.<br>(pinturas rupestres) | -Parece referirse a él como componente de la roca aunque no queda claro.<br><br>-Componente del pigmento.   |  | -Natural<br><br><br><br><br><br><br><br><br>-Artificial |

| Autor                          | Monumento   | Origen YESO  | Evidencias  | Origen pátina |
|--------------------------------|---|--|---|---------------|
| Fassina et al. (1996)          | Fachada iglesia S. Zulian, Venecia, Italia<br>Iglesia de la Madonna dell'Orto, Venecia, Italia<br>Iglesia Santa Maria del Giglio, Venecia, Italia   | Procesos de sulfatación.   |   | Artificial    |
| Pavía Santamaría et al. (1996) | -Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España<br>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España<br>-Iglesia de San Bartolomé, Logroño, España  | Las pátinas estudiadas son depósitos artificiales formados por <b>yeso</b> , hematites y oxalatos de calcio además de los minerales típicos de las rocas a las que cubren.       | Las mismas que para decir que la pátina es artificial, ninguna relacionada específicamente con el yeso. | Artificial    |
| Quaresima et al. (1996)        | -Portada de la Basílica de S.M. Maggiore di Collemaggio, L'Áquila, Italia<br>-Portal de la iglesia de St. Cesidio, Trasacco, Italia<br>-Portal de la iglesia de S.M. Maggiore, Guardiagrele, Italia<br>-Pared de casa particular, Civitella Alfedena, Italia<br>-Iglesia principal de San Pio delle Camere, Italia<br>-Arco de entrada a la villa de Castel del Monte, Italia<br>-Fachada lateral de la iglesia principal de Calascio, Italia<br>-Fachada cubierta con hollín en Castelvecchio Calvisio, Italia<br>-Fachada situada en frente de la anterior, Castelvecchio Calvisio, Italia<br>-La única pared negra de la villa de Carapelle, Italia<br>-Pared de casa particular de Barisciano, Italia | El yeso en las villas si se encuentra está relacionado con tintes extraídos del hollín, mientras que en las ciudades donde su presencia es mayor lo relaciona con contaminación. |   | Artificial    |



| Autor   | Monumento  | Origen YESO   | Evidencias  | Origen pátina |
|---|--|---|---|---------------|
| Watchman y Campbell (1996)  | Pinturas rupestres en Australia :<br>-Parque Nacional de Kakadu (Angbangbang, Northern Territory)<br>-Sandy Creek 2 (cerca de Laura, Queensland)<br>-Walkunder Arch (cerca de Chillagoe, Queensland) | Señalan que la lluvia seca de polvo terrestre, los fuegos locales y regionales, así como el aerosol marino, proporcionan componentes inorgánicos solubles, o insolubles que pueden reaccionar o no con el agua de lluvia para formar la variedad de sales encontradas. En Sandy Creek 2 indican que un periodo de humedad regular de la roca ha proporcionado las condiciones adecuadas para favorecer la cristalización de whewellita. Por lo tanto la formación de oxalato parece haber tenido lugar en un proceso lento y continuo asociado a la formación de <b>sulfato cálcico</b> . | En Kakadu, los cambios de composición de las sales reflejan cambios en la composición y grado de evaporación de las aguas superficiales.<br><br>En Sandy Creek 2 las laminaciones son menos obvias que en Kakadu lo que puede indicar que las condiciones del entorno han tenido fluctuaciones menores. | Natural       |
| Blázquez et al. (1997)  | Seo de Urgel, Lérida, España   | Asociado a biomineralización, aunque no descartan el depósito en seco y que el aumento de la presencia de SO <sub>2</sub> debido a la actividad industrial haya favorecido su desarrollo.   | Asociado a hifas de hongos  | Natural       |
| Garcia-Vallès et al. (1997)                                       | Catedral de Tarragona, España  | En el interior de la pátina: procedente de los procesos de movilización de sales solubles de la capa externa formada por una costra negra resultado de la contaminación urbana.   |   | Natural       |
| Alessandrini et al. (2000)  | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | Producido por procesos de sulfatación de la calcita.  |   | Artificial    |
| Previde Massara y Perego (2000)                                   | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano  | El yeso no es de la pátina sino que procede de la costra externa. En el caso de las pátinas verdes (por presencia de celadonita) señalan que la cantidad es mayor por lo que plantan la posibilidad de que haya sido empleado en su elaboración.  |   | Artificial    |
| Zagari et al. (2000)  | Torre de Loches, Touraine, Francia   | Puede estar formado en parte por procesos de sulfatación de la calcita relacionados con la contaminación y también con la presencia de aerosoles transportados por el viento desde el océano Atlántico.   |   | Natural       |
| Alessandrini et al. (2002). Resumen en Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | Sobre la costra negra indican que el yeso procede de un proceso de sulfatación de la calcita.   | El aspecto dendrítico de la costra se debe al crecimiento vertical de los cristales de yeso.  | Artificial    |

| Autor                                    | Monumento  | Origen YESO   | Evidencias   | Origen pátina |
|--|--|---|--|---------------|
| Alvarez de Buergo et al. (2002)          | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España  | El yeso podría haber sido parte de la mezcla utilizada para aplicar la pátina. También indican que el yeso de la capa más externa es producto de la adhesión de polvo atmosférico.  |  | Artificial    |
| Valls del Barrio et al. (2002)           | Catedral de Lérida, España   | El yeso lo atribuyen a una aplicación que se realizó de enlucidos en el siglo XVII.   |  |               |
| Alvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España  | El uso de leche (cabra, oveja o vaca) podría justificar la presencia de S en la pátina ya que la lactoalbúmina es rica en S. Pero indican que parte del S también puede ser debido a la presencia de yeso. El origen del yeso no se puede adscribir a la contaminación atmosférica ya que el edificio se encuentra en un área rural con escaso tráfico y polución. El yeso de la capa más externa proviene de la adhesión de polvo atmosférico. | Los resultados de DRX y FTIR indican que el yeso se encuentra distribuido en toda la pátina y no únicamente en las cavidades. El edificio se encuentra en un área rural con escaso tráfico y polución. | Artificial    |
| Moropoulou et al. (2003)                 | Monasterio de San Francisco, Quito, Ecuador  | Asociado con polución.  |  | Natural       |
| Alvarez de Buergo et al. (2004)          | Monasterio de Uclés, Cuenca, España  | Yeso utilizado para realizar la pasta aplicada.   | La mineralogía es calcita y yeso. Los análisis EDX confirman la existencia de pátinas de cal, de cal y yeso y de yeso.   | Artificial    |
| Rampazzi et al. (2004)                   | -Iglesia de San Pierino (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de "San Michele in Foro" (Lucca, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Lucca, Italia) | Procesos de sulfatación.  |  | Artificial    |
| Realini et al. (2005)                    | Certosa de Pavia (Italia)  | Procesos de sulfatación.  |  | Artificial    |
| Maravelaki-Kalaitzaki (2005)             | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechtem (Atenas, Grecia)  | En las pátinas del Partenón parte del S se atribuye a la presencia de yeso cuyo origen lo atribuyen a la transformación de la calcita bajo la influencia atmosférica o a depósitos atmosféricos.  |  | Artificial    |

| Autor                    | Monumento   | Origen YESO   | Evidencias  | Origen pátina        |
|--------------------------|---|---|---|----------------------|
| Martín-Gil et al. (2005) | Catedral de Salisbury (Portada Oeste), Reino Unido  | Constituyente de una pasta.   | Indican que la cantidad de yeso encontrado es excesivamente alta (20% en peso) para ser considerada como el producto de la biotransformación del oxalato de calcio de los biofilms de hongos por lo que tuvo que ser aplicado deliberadamente como constituyente de una pasta.  | Artificial           |
| Nardini et al. (2006)    | Iglesia Santo Stefano (fachada s. XV), Venecia, Italia  | Componente de una antigua técnica decorativa empleada sobre los ladrillos utilizando una mezcla de yeso con sustancias oleosas.   | Presencia de whewellita, calcita y yeso en el exterior. La baja cantidad de calcita en el exterior se atribuye al uso de una arcilla purificada en la capa de acabado y por lo tanto se excluye la cal como ligante del pigmento.   | Artificial           |
| Pavía y Caro (2006)      | -Casa histórica, Valladolid, España<br>-Iglesia de San Bartolomé Logroño, La Rioja, España<br>-Iglesia de Abalos, La Rioja, España<br>-Monasterio de La Piedad, Casalarreina, La Rioja, España<br>-Castillo Athlumney, Condado de Meath, Irlanda<br>-“St John’s Priory”, Condado de Meath, Irlanda<br>-Catedral de “St Peter & Paul”, Condado de Meath, Irlanda | Las pátinas originadas por el hombre fueron probablemente realizadas mezclando ligantes inorgánicos como cal y <b>yeso</b> con aglomerantes orgánicos como leche y clara de huevo que han sido históricamente aplicados en los acabados de mampostería. También indican que la presencia de S junto con Ca, Fe, P, Cl y Zn es típicamente inherente a este tipo de pátinas y que de acuerdo con Lazzarini y Salvadori (1989) leche y huevo podrían haber proporcionado la presencia de Ca, Fe, P, S y Cl.                       | La presencia de yeso y su microestructura sugieren el origen artificial. Se puede argumentar que el yeso puede proceder de procesos de sulfatación, sin embargo, su estructura homogénea y el grano fino observado con SEM es diferente a la textura típicamente rugosa de una piedra afectada por sulfatación donde la materia mineral, orgánica y carbonosa se encuentran atrapadas en una red de cristales de yeso lenticular. Además el yeso también está presente en las muestras de ambientes rurales que nunca han estado expuestas a altos niveles de tráfico rodado o a zonas industriales que son la fuente principal de S atmosférico. | Natural y Artificial |
| Ricci et al. (2006)      | -“ <i>Deposizione dalla Croce</i> ” de Benedetto Antelami, Catedral de Parma, Italia<br>-David de Miguel Ángel, Galleria dell’Accademia, Florencia, Italia  | El objetivo del artículo no es la determinación del origen sino la evaluación de la técnica mid-FTIR con fibra óptica. Sin embargo, en la “ <i>Deposizione dalla Croce</i> ”, de Benedetto Antelami, consideran los sulfatos* como contaminantes del mármol. Apuntan que los sulfatos pueden proceder de la deposición seca o de polvo atmosférico, y en el David de Miguel Ángel atribuyen su presencia a restos de costras negras, a la deposición en seco o a residuos de sustancias utilizadas en 1847 durante el modelado. | *Aunque hablan de sulfatos y no de yeso se ha incluido en este apartado.  | Natural y artificial |

| Autor                      | Monumento  | Origen YESO  | Evidencias | Origen pátina               |
|----------------------------|--|--|------------|-----------------------------|
| Barone et al. (2008)       | Catedral de S. Giorgio, Ragusa Ibla, Sicilia, Italia   | Por un lado indican que es una forma de degradación pero por otro lado señalan hay una capa naranja-marrón que es un enlucido de yeso con óxidos de Fe.                                |            | Artificial                  |
| Benzzi et al. (2008)       | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos   | Sólo indican que la presencia de S la relacionan con la existencia de yeso   |            | Artificial                  |
| Campos-Suñol et al. (2008) | -Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España<br>-Iglesia de San Isidoro. Úbeda, Jaén, España   | El yeso podría haberse originado como parte de las costras negras o por cristalización de los morteros.  |            | Artificial                  |
| Droghini et al. (2009)     | Catedral de Siena, Siena, Italia   | Debido a procesos de sulfatación, salvo en una de las pátinas (GE) que parece haber sido aplicado como capa base para igualar el color del mármol subyacente.                          |            | Artificial                  |
| García de Miguel (2011)    | -Iglesia de Santa María, Aranda de Duero, Burgos, España   | Revestimiento formado por yeso.  |            | Artificial                  |
| Calia et al (2011)         | -Catedral de Altamura, Bari, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò e Cataldo, Lecce, Italia             | Capa de alteración exterior.   |            | Artificial y sin determinar |
| Parra Crego (2011)         | -Iglesia de Montesión, Palma de Mallorca, España<br>-Catedral de Mallorca, Palma de Mallorca, España<br>-Palacio de la Almudaina, Palma de Mallorca, España<br>-Fachada del Convento de Sta. Teresa, Palma de Mallorca, España | De las muestras de la fachada del Convento de Sta. Teresa indica que el yeso es procedente de la contaminación atmosférica y en la catedral habla de la presencia de una costra negra. |            | Artificial                  |

| Tipo de fosfato | Autor                           | Monumento  | Origen FOSFATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-----------------|---------------------------------|--|--|--|---------------|
| Fosfato de Ca   | Guidobaldi et al. (1982 y 1984) | Arco de Séptimo Severo (Roma, Italia)  | Puede tratarse de algún tipo de tratamiento de restauración intencionado.  | Cita la patente de Ransome, F. (1868) sobre un producto de conservación en el que a veces se pueden emplear fosfatos. Esta patente se puede consultar en el apéndice del mismo artículo.   | Artificial    |
| Fosfato de Ca   | Gratzu et al. (1989)            | Mausoleo de Alicarnaso (SO de Turquía) Conservado en el Museo Británico  | <p>-El origen fosfático de la pátina podría ser un caso aislado pero quizás tenga que ver con el uso de técnicas propias de la cultura griega por lo que indican que sería recomendable compararlo con monumentos romanos para ver las posibles relaciones entre el mundo griego y el romano.</p> <p>Señalan un par de ejemplos:<br/>Ara Pacis y una columna situada en el Templo de Vesta en Roma.</p> <p>-La pátina de naturaleza fosfática debió de utilizarse como base del pigmento. Consideran que se debió de utilizar un producto rico en P como: caseína, orina, guano y el blanco de huesos.<br/>De los cuatro creen más probable el <b>guano o el blanco de huesos</b> pero indican que no pueden afirmar en esa etapa de la investigación cuál podría ser.</p> | <p>-Se encuentra tanto en fragmentos enterrados como no enterrados por lo que desechan que sea producto de una reacción transcurrida durante el enterramiento.</p> <p>-Se encuentra debajo de la policromía antigua.</p> <p>-La transformación del posible producto debió de ser muy lenta porque hay signos de fenómenos de epigenización del fosfato en la calcita del mármol.</p> <p>-Indican que la caseína y la orina parecen no tener P en la cantidad suficiente como para dar lugar a las concentraciones que detectan con SEM.</p> <p>-Por lo tanto creen más posible el blanco de huesos, que sí era utilizado en la época y el guano del que sin embargo sólo se conoce su uso en la época en medicina.</p> | Artificial    |
| Fosfato de Ca   | Garcia-Valles et al. (1996a)    | Catedral de Tarragona, España<br>Seo de Urgel, Lérida, España<br>Monasterio de San Cugat, Barcelona, España<br>Castillo de Montgri, Italia<br>Iglesia de Randazzo, Italia<br>Torre de Pisa, Italia | Indican que los microorganismos son capaces de precipitar fosfato cálcico  |  | Natural       |
| Fosfato de Ca   | Navarro-Gascón et al. (1996)    | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España  | -El compuesto a base de fosfato de calcio encontrado en la base de las carnaciones de Silos no tiene el color negro de huesos o  |  | Artificial    |

| Tipo de fosfato | Autor                                 | Monumento  | Origen FOSFATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-----------------|---------------------------------------|--|--|---|---------------|
|                 |                                       |  | negro marfil sino que presenta un color blanco amarillento por lo que podría haberse fabricado con huesos que hubieran sido parcialmente calcinados.<br>Este compuesto no lo describe como parte de la pátina por eso no se ha incluido en el cuadro sobre el origen de las pátinas.   |   |               |
| Fosfato de Ca   | Garcia-Vallès et al. (1997)           | Catedral de Tarragona, España  | Su formación puede estar relacionada con ácidos orgánicos secretados por la actividad metabólica del biofilm del que se describe su posible formación en el anexo 3a.  |   | Natural       |
| Fosfato de Ca   | Martín-Gil et al. (1999)              | Realizan una discusión sobre el origen de las pátinas teniendo en cuenta el desarrollo de una pasta endurecedora de fosfato, utilizada para reconstruir huesos, y las investigaciones relativas a la presencia de fosfatos de calcio y oxalatos de calcio en los cálculos urinarios, además de las investigaciones de otros autores que han encontrado presencia de fosfato de calcio en las pátinas estudiadas por ellos. | Señalan que la yema de huevo y la cola de animal aparte de tener otros usos pudieron ser empleados como ligantes de los fosfatos procedentes de los huesos de animal. Así, cuando los fosfatos se encuentran en la parte interior de la pátina establecen que se puede proponer un origen relacionado con la intervención del hombre pero en el que ha existido la intervención de microorganismos, mientras que cuando los fosfatos se encuentran en la parte externa señalan que son las acumulaciones de hongos y algas (potenciadas por los contaminantes de origen antrópico) las que están relacionadas con el origen de los mismos. | Indican que los pigmentos utilizados en el Monasterio de Silos en los bajorrelieves no necesitan el uso de huevo ni de cola de animal, dicen que en el caso de que se hubiera usado se hubiera utilizado el huevo ya que es más apropiado para los pigmentos rojos por lo que la presencia de cola de animal sugiere que se haya utilizado para aglutinar los fosfatos que conforman la pátina más antigua. |               |
| Fosfatos de Ca  | Álvarez de Buergo et al. (2000, 2002) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España  | No explican los fosfatos de calcio como tal pero sobre el alto contenido en P plantean varias hipótesis de otros autores y en  | No se encuentran trazas de actividad orgánica   | Artificial    |

| Tipo de fosfato | Autor                                    | Monumento                               | Origen FOSFATOS   | Evidencias                                | Origen pátina |
|-----------------|--|---|---|---|---------------|
|                 |  |   | <p>Álvarez de Buergo et al. (2002) indican que la hipótesis que los relacionan con algas no la tienen en cuenta ya que no se han encontrado trazas de actividad orgánica.</p> <p>Señalan que el uso de leche podría explicar la presencia de P y S (la lactoalbúmina es rica en S y la caseína es una de las fosfoproteínas de la leche), sin embargo parte del contenido en S puede ser también explicado por la presencia de cristales de yeso tanto en la parte externa de la pátina como en el interior de pequeñas fisuras.</p>  |   |               |
| Fosfato de Ca   | Álvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España | Indican que el P forma parte del fosfato cálcico identificado y, sobre el origen del P, indican las teorías de varios autores y señalan que de ellas la presencia de algas con contenido en P no se puede tener en cuenta porque no hay trazas de actividad orgánica y de la teoría de que sean debidos a la acumulación de excrementos de palomas señalan que tampoco es posible ya que se trata de paredes verticales. Añaden que cuando la caseína se quema en el laboratorio produce un 1% de fosfato de calcio como residuo y que el uso de leche (cabra, oveja o vaca) podría justificar la presencia de S y P en la pátina ya que la lactoalbúmina es rica en S y la caseína es una de las fosfoproteínas de la leche. | Ausencia de actividad o trazas biológicas | Artificial    |

| Tipo de fosfato | Autor                      | Monumento   | Origen FOSFATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-----------------|----------------------------|---|---|--|---------------|
| Fosfatos de Ca  | Moropoulou et al. (2003)   | Monasterio de San Francisco, Quito, Ecuador   | Aunque no aporta datos mineralógicos y sólo resultados EDX en el texto si habla de fosfatos de Ca por lo que se ha incluido aquí, además de en el apartado de fósforo. Indican que existen dos teorías, la de origen antropogénico y la de origen biológico y que la presencia de P es muy común en calizas, granitos y basaltos expuestos en ambientes urbanos y rurales y ha sido adscrita a procesos biológicos.   | Cita a otros autores.  | Natural       |
| Apatito         | Salvadori y Realini (1996) | -Puente de la Madonna dell'Orto<br>-Iglesia de la Madonna dell'Orto<br>-Edificio. Cannaregio 3552<br>-Hospital Fatebenefratelli<br>-Iglesia S. Alvise<br>-Cabeza del pozo del Campo dei Mori<br>-Fondamenta dell'Abbazia<br>-Escuela S. Maria in Valverde<br>-Hospital de SS. Giovanni e Paolo<br>-Edificio Cannaregio 3538<br>-Edificio Cannaregio 3540<br>Todos los monumentos y edificios son de Venecia, Italia | En los casos estudiados en este trabajo las pátinas están causadas por depósitos de orina animal. Se forman por tanto por la deposición frecuente de sustancias que forman parte de la composición de la orina animal: ácido oxálico, <b>fosfatos</b> y nitratos. Así las sustancias reaccionan con la piedra formando nuevos compuestos como los oxalatos de calcio y apatitos. También mencionan distintas hipótesis sobre la formación de fosfato cálcico pero no señalan ninguna de ellas como otro posible origen para sus muestras. | -Aparecen sólo hasta cierta altura desde el suelo (60 cm), especialmente en las esquinas pero también en superficies verticales más grandes.<br>-No están presentes donde se han aplicado algunos detergentes o productos químicos de forma regular, al igual que en zonas privadas o en las puertas de entrada a tiendas (donde se usa muy frecuentemente lejía). | Natural       |
| Apatito         | Blázquez et al. (1997)     | Seo de Urgel, Lérida, España  | Mineralización de hifas por calcita y apatito.  | Morfología esferulítica con los cristales de apatito (menos de 0,5 µm) en el núcleo  | Natural       |
| Apatito         | Campos-Suñol et al. (2008) | -Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España<br>-Iglesia de San Isidoro, Úbeda, Jaén, España  | Las pátinas además de en elementos ornamentales se encuentran también en áreas bajas protegidas y húmedas. En estos casos se encuentra siempre apatito junto con los oxalatos lo que podría explicarse por la   | Los fosfatos y los nitratos podrían evidenciar la existencia de actividad biológica o de un compuesto orgánico. Presencia escasa de líquenes y hongos. No se encontraron pátinas similares en la piedra localizada en  | Artificial    |



| Tipo de fosfato | Autor                       | Monumento  | Origen FOSFATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-----------------|-----------------------------|--|---|--|---------------|
|                 |                             |  | aplicación de un tratamiento. También consideran la hipótesis de un origen biológico porque no se espera que estos elementos protectivos aparezcan en morteros y elementos soportantes (piedra "Viva"). Además detectan trazas de líquenes en estas áreas protegidas. A pesar de considerar la hipótesis biológica para este último tipo de pátinas señalan que se necesitaría un estudio más detallado de los minerales y del análisis de los componentes orgánicos para confirmar la hipótesis.   | las canteras (actualmente cerradas).   |               |
| Fluorapatito    | Chiari (1996)               | -Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C. Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas) | Parece referirse a él como compon de la roca aunque no queda claro.   |  | Natural       |
| Hidroxiapatito  | Polikreti y Maniatis (2003) | "Stoa" este del Propylaea (Acropolis), Atenas, Grecia  | Sugieren que la pátina deriva de la transformación de una capa artificial aplicada deliberadamente en la superficie del mármol por razones estéticas y protectivas cuando el mármol ya se había alterado a base de colas preparadas por el hombre. Piensan que de acuerdo con otros autores se pudieron utilizar huesos de animal pulverizados y diluidos en un solvente apropiado. El colágeno contenido en los huesos podría haber actuado como adhesivo. En las conclusiones señala que la leche, el huevo o huesos de animal pulverizados serían posibles constituyentes de la receta original. | La morfología, grosor y homogeneidad de la capa fosfática al igual que su inesperada suavidad son indicativos de una capa artificial aplicada deliberadamente en la superficie del mármol. No encuentran organismos vivos por lo que indican que no se puede apoyar la hipótesis de un mecanismo metasomático o una biomineralización. | Artificial    |

| Tipo de fosfato   | Autor                        | Monumento  | Origen FOSFATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------|------------------------------|--|---|--|---------------|
| Hidroxiapatito    | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | -tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-paredes del Erechthum (Atenas, Grecia)   | El hidroxiapatito puede proceder de la transformación de sustancias orgánicas que hubieran sido aplicadas en el Partenón con propósitos estéticos y protectivos. En las pátinas del Partenón es posible que se deban a la transformación de tratamientos pasados ricos en Si, Fe y P.<br>-Atribuyen la presencia de Fe, P y S (y su distribución) al posible uso de tratamientos pasados ricos en P y S como la leche mezclada con pigmentos ocres de naturaleza férrica.   | -Presencia en las determinaciones EDS de Si, Fe y P, y distribución uniforme Fe, S y P en los mapas. La posibilidad de un particulado atmosférico rico en P se desestima porque en las pátinas adyacentes a las costras negras el P sólo se encuentra en trazas.<br>-La ausencia de actividad biológica y el aspecto del recubrimiento suave que cubre de forma homogénea el mármol les hace apoyar la hipótesis química.<br>-Cuando el origen es biológico el contacto entre la pátina y el sustrato es gradual y se produce un contacto penetrativo. | Artificial    |
| Hidroxiapatito    | Martín-Gil et al. (2005)     | Catedral de Salisbury (Portada Oeste), Reino Unido   | Polvo de huesos.  | El color de los huesos es el mismo que exhibe la pátina  | Artificial    |
| Carbonato-apatito | Rampazzi et al. (2004)       | -Iglesia de San Pierino (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Pisa, Italia)<br>-Iglesia de "San Michele in Foro" (Lucca, Italia)<br>-Iglesia de San Frediano (Lucca, Italia) | En iglesias de Lucca: de las diferentes teorías existentes sobre el origen de los fosfatos (depósito de particulado atmosférico, residuos de tratamientos pasados basados en mezclas de fosfatos y silicatos, mineralización de tratamientos con contenido en compuestos de fósforo -leche o sales de caseína-), descartan la del particulado atmosférico porque éste no suele ser tan rico en fosfato y porque en las zonas donde no se ha encontrado películas de oxalato los fosfatos sólo estaban presentes en trazas. La presencia de apatito, creen que podría relacionarse con tratamientos basados en huevo o caseína, pero las interferencias ocurridas en la analítica no les permitió confirmarlo. | Identifican cera de parafina y lípidos de origen animal como la materia orgánica presente pero señalan que no se pudieron evaluar por las interferencias que ocurrieron en el análisis.  | Artificial    |

| Tipo de silicato | Autor                           | Monumento  | Origen SILICATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|------------------|---------------------------------|--|--|---|---------------|
| Silicatos        | Guidobaldi et al. (1982 y 1984) | Arco de Tito (Roma, Italia), Arco de Séptimo Severo (Roma, Italia), Arco de Constantino (Roma, Italia), Columna de Trajano (Roma, Italia), "Colonnace" en el Foro de Nerva (Roma, Italia), Templo de Saturno (Roma, Italia), Templo de Rómulo (Roma, Italia), Relieve de Paris (colección Ludovisi) (Roma, Italia) | Tratamiento posterior (no relacionado con el tipo de pátina de este estudio).  | Características morfológicas y naturaleza química (Guidobaldi et al., 1984).  | Artificial    |
| Silicatos        | Franzini et al. (1984)          | Iglesia de San Martino (Luca) y cerca de 60 monumentos que no especifica en Pisa (Italia) y proximidades: Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia  | Depósito eólico.   | Tienen en cuenta que no pueden ser procedentes del sustrato ya que este es calcáreo.  | Artificial    |
| Silicatos        | Del Monte y Sabbioni (1986)     | Catedral Reggio Emilia, Italia   | Presentes en forma de aerosol atmosférico y originados por polvo y también embebidos en la capa alterada.  |   | Natural       |
| Silicatos        | García-Valles et al. (1996a)    | Catedral de Tarragona, España<br>Seo de Urgel, Lérida, España<br>Monasterio de San Cugat, Barcelona, España<br>Castillo de Montgrí, Italia<br>Iglesia de Randazzo, Italia<br>Torre de Pisa, Italia   | Procedentes de partículas del aire.  |   | Natural       |
| Silicatos        | Gratziu (1986)                  | Muestras procedentes de monumentos de mármol romano  | Los silicatos los explican como un añadido de puzolana mientras que el material amorfo de naturaleza silíceo lo explican por una parte como un material derivado de una silicificación artificial realizada para proteger la superficie del mármol pero por otra parte consideran la posibilidad de que la procedencia sea puzolánica y se haya formado por la reacción de estos minerales con el hidróxido de Ca. | Desestiman el hecho de que pueda ser un depósito atmosférico debido a que encuentran minerales como analcima, augita, sanidina y vidrio volcánico que es la paragénesis de una tufa puzolánica por lo que ha debido de ser añadida. | Artificial    |

| Tipo de silicato                       | Autor                       | Monumento   | Origen SILICATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|--|-----------------------------|---|--|--|---------------|
| Silicatos (cuarzo y feldespatos)       | Del Monte et al. (1987)     | Tablas Palatinas de Matera, murallas de la ciudad de Gela, Arco de Trajano ( Benevento), Arco de Constantino (Roma), Mausoleo de Teodoro (Ravena), Torre de la Campana (Chiusi), Catedral de Massa Maritima (Grosseto), Palacio comunal de Norcia, Abadía de S. Eutezio (Perugia), Abadía de Sassovivo (Perugia), Catedral de San Benedetto (Norcia), Catedral de Pienza (Siena), templo de Malatestiano (Rimini), murallas de Camerino, catedral de S. Petronio (Bologna) y en la Columna de los Franceses (Ravena). También en afloramientos naturales: Alpes Apuanos (Carrara), Monte Subasio (Asís) e isla Palmanova (La Spezia). Italia. | Procedentes de polvo y transportados en forma de aerosol.  |  | Natural       |
| Silicatos (cuarzo, filosilicatos)      | Alessandrini et al. (1988)  | Cartuja de Pavia, Italia  | El cuarzo deriva en parte del mármol (substrato) pero sobre todo y como los filosilicatos del polvo atmosférico.   |  | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo, silicato amorfo)    | Alessandrini et al. (1989a) | Catedral de Cagliari  | El cuarzo lo atribuyen a un depósito de particulado atmosférico. El silicato alcalino o la sílice gelatinosa podría ser la responsable de la formación del silicato amorfo.  | Por su presencia eventual. Además el pavimento esta realizado en granito.  | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo y silicatos amorfos) | Alessandrini et al. (1989b) | Catedral de Parma, Italia<br>Catedral de Como, Italia<br>Templo de Castori, Roma, Italia<br>Iglesia S. Maria dei Miracoli, Brescia, Italia<br>Catedral de Cagliari, Italia<br>Foro del templo de Saturno, Roma, Italia  | Silicatos de naturaleza amorfa que contienen hierro o están asociados a minerales con hierro. Excluyen que sea sólo cuarzo derivado del particulado atmosférico. El cuarzo lo encuentran en poca cantidad y esporádicamente. | Por la presencia de material amorfo en el análisis de DRX y presencia de Si y Fe en los análisis EDS. No puede ser sólo cuarzo (derivado del particulado atmosférico) porque se ha observado una distribución uniforme del Si. | No lo indican |
| Silicatos (cuarzo)                     | Amadori et al. (1989)       | Palacio Ducal, Urbino, Italia   | El cuarzo junto con las sustancias amorfas, puede venir de depósitos atmosféricos y eventualmente de carga de las pátinas en el supuesto de que su origen sea artificial.  |  | Artificial    |

| Tipo de silicato   | Autor                          | Monumento  | Origen SILICATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|--|--------------------------------|--|---|--|---------------|
| Silicatos (sílice y moscovita)                           | Appolonia et al. (1989)        | Frescos de la Catedral de Aosta, Italia  | La presencia de sílice y moscovita junto con material amorfo la atribuyen a depósitos de polvo atmosférico. |  | Artificial    |
| Silicatos  | Bralia et al. (1989a)          | Fuente "Gaia" de Siena, Italia   | Proveniente de particulado atmosférico junto a partículas carbonosas.                                       |  | No lo indica  |
| Silicatos (cuarzo)                                       | Mazzeo et al. (1989)           | Portal central de bronce (s. XVI) de la Catedral de Loreto (AN), Italia  | Cuarzo atribuido a particulado atmosférico.   |  | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo)                                       | Alaimo et al. (1996)           | -Claustro de la Catedral de Monreale, Italia<br>-Catedral de Palermo, Italia<br>-Iglesia S. Maria della Catena, Palermo, Italia<br>-Edificio reciente, Palermo, Italia       | Cuarzo atribuido a particulado atmosférico.   |  | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo y feldespatos)                         | Casarino et al. (1996)         | Edificios del centro de Genova, Italia   | Componentes normales de un mortero.   |  | Artificial    |
| Silicatos (flogopita, cuarzo)                            | Chiari (1996)                  | -Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C.<br>Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)                      | Parece referirse a ellos como componente de la roca aunque no queda claro.                                  |  | Natural       |
| Silicatos (cuarzo, clorita y moscovita)                  | Chiari (1996)                  | Monpantero cerca de Susa, Piamonte, Italia, edad de Hierro, VI-V milenio a.C. (pinturas rupestres)   | Componentes del pigmento.   |  | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo y otros silicatos)                     | Colombo et al. (1996)          | Ca'Granda (Universidad de Milán, s. XVII). Antiguo hospital. Milán, Italia   | Constituyente del un mortero en el grupo D de muestras.   | Presencia de agregados de cuarzo y otros silicatos junto con la distribución del S hace pensar en las muestras del grupo D como de un mortero de yeso. | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo, feldespato y minerales de la arcilla) | Pavía Santamaría et al. (1996) | -Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España<br>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España<br>-Iglesia de San Bartolomé, Logroño, España | Minerales típicos del substrato sobre el que se encuentra la pátina.  |  | Artificial    |

| Tipo de silicato  | Autor  | Monumento  | Origen SILICATOS  | Evidencias | Origen pátina |
|---|--|--|---|------------|---------------|
| Silicatos (minerales de la arcilla)                                       | Blázquez et al. (1997)   | Seo de Urgel, Lérida, España   | Adheridos junto al polvo atmosférico gracias a la sustancia con capacidad adherente que recubre a los microorganismos descritos en este trabajo.  |            | Natural       |
| Silicatos (cuarzo)  | Alessandrini et al. (2000). Resumen de Alessandrini et al. (2002).   | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | Por un lado los silicatos los identifica como constituyente de un tratamiento pasado y por otro el cuarzo de las películas marrones amarillentas lo describen como partículas depositadas debido al polvo atmosférico.                        |            | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo)  | Alessandrini et al. (2002). Extendido de Alessandrini et al. (2000). | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | Del cuarzo de la capa marrón amarillenta junto con óxidos de Fe y partículas de carbono indican que su origen está relacionado con la deposición atmosférica, mientras que el Si lo identifican como posible tratamiento basado en silicatos. |            | Artificial    |
| Silicatos (feldespato, cuarzo)  | Alvarez de Buergo et al. (2002)                                      | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España  | El cuarzo y feldespato de la capa más externa provienen de la adhesión de polvo atmosférico.  |            | Artificial    |
| Silicatos (cuarzo, feldespatos y minerales de la arcilla)                 | Alvarez de Buergo y Fort González (2003)                             | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España  | Pigmentos de tierra inorgánicos. Utilización de de diferentes tipos de silicatos. El cuarzo y feldespato de la capa más externa provienen de la adhesión de polvo atmosférico.  |            | Artificial    |
| Silicatos (minerales de la arcilla, posiblemente montmorillonita férrica) | Álvarez de Buergo et al. (2004)                                      | Monasterio de Uclés, Cuenca, España  | Utilizados en la pasta para darle color.  |            | Artificial    |
| Silicatos   | Rampazzi et al. (2004)   | -Iglesia de San Pierino e iglesia de San Frediano, Pisa, Italia<br>-Iglesia de "San Michele in Foro", e iglesia de San Frediano, Lucca, Italia | Proviene de depósitos atmosféricos.   |            | Artificial    |

| Tipo de silicato              | Autor                        | Monumento   | Origen SILICATOS  | Evidencias   | Origen pátina        |
|-------------------------------|------------------------------|---|---|--|----------------------|
| Silicatos                     | Realini et al. (2005)        | Certosa de Pavia (Italia)   | Residuos de tratamientos pasados aplicados a principios del siglo XX según los documentos de archivo.   | Documentos de archivo.   | Artificial           |
| Silicatos (cuarzo, caolinita) | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechtheum (Atenas, Grecia)                                   | Cuarzo, caolinita y hematites podrían provenir de depósitos atmosféricos o de la adición de un ocre que contuviese esos compuestos.   |  | Artificial           |
| Silicatos (arcilla)           | Nardini et al. (2006)        | Iglesia Santo Stefano (fachada s. XV), Venecia, Italia  | Pigmento.   |  | Artificial           |
| Silicatos                     | Ricci et al. (2006)          | - <i>"Deposizione dalla Croce"</i> de Benedetto Antelami, Catedral de Parma, Italia<br>-David de Miguel Ángel, Galleria dell'Accademia, Florencia, Italia | El objetivo del artículo no es la determinación del origen de las pátinas sino la evaluación de la técnica no invasiva de espectroscopía mid-FTIR con fibra óptica. Sin embargo, en la <i>"Deposizione dalla Croce"</i> , de Benedetto Antelami, consideran los silicatos como contaminantes del mármol. Apuntan que los silicatos pueden proceder de la deposición seca o de polvo atmosférico.  |  | Natural y artificial |
| Silicatos                     | Calia et al. (2008)          | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio, Melpignano, Italia              | En la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo detectan Si, Al y Fe con patrones similares. Su correlación sugiere la presencia de Fe contenido en aluminosilicatos que pueden ser ocre o formar parte de polvo atmosférico. En la discusión indican, que es bastante posible, que los aluminosilicatos presentes en las pátinas de las tres iglesias provengan de la deposición de polvo atmosférico, pero que la presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo sugieren que se debieron utilizar diferentes | Presencia de Al, Si y Fe. Presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo. | Artificial           |

| Tipo de silicato   | Autor                  | Monumento  | Origen SILICATOS  | Evidencias   | Origen pátina               |
|--|------------------------|--|---|--|-----------------------------|
|  |                        |  | medios orgánicos durante la aplicación de uno o varios tratamientos. Teniendo en cuenta esto deducen que es probable que también se pueda atribuir la presencia de aluminosilicatos a la utilización de un ocre como pigmento, para reducir el brillo o lustrar la superficie.  |  |                             |
| Silicatos (algo de feldespato, de cuarzo y trazas de minerales de la arcilla)                | Droghini et al. (2009) | Catedral de Siena, Siena, Italia   | Son considerados como cargas.   |  | Artificial                  |
| Silicatos (aluminosilicatos, minerales de la arcilla, caolinita, clorita, esmectita, illita) | Calia et al. (2011)    | -Catedral de Altamura, Bari, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo, Lecce, Italia             | El origen de estos puede ser de pigmentos añadidos o de polvo atmosférico. Confirman que se trata de pigmentos añadidos cuando hay presencia de oxalatos ya que se ha podido determinar la presencia de restos de material proteínico del que pudieran haberse transformado los oxalatos. Si no existe esta evidencia como en los casos de la muestra de la iglesia de Santi Nicolò y Cataldo y de la muestra de la fachada de la iglesia de San Giorgio en Melpignano no aventuran la procedencia. | Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante. La detección de otros componentes como proteínas y/o fósforos ayuda a establecer su origen como de pigmentos | Artificial y sin determinar |
| Silicatos  | Parra Crego (2011)     | -Iglesia de Montesión, Palma de Mallorca, España<br>-Catedral de Mallorca, Palma de Mallorca, España<br>-Palacio de la Almudaina, Palma de Mallorca, España<br>-Fachada del Convento de Sta. Teresa, Palma de Mallorca, España | En la catedral de la capa 3 dice que se que se pueden identificar partículas cerámicas silicatadas procedentes de motores diésel.<br><br>También habla de arcillas asociándolas con los pigmentos.  |  | Artificial                  |



| Autor                    | Monumento   | Origen TIERRAS   | Evidencias   | Origen pátina |
|--------------------------|---|--|--|---------------|
| Bouzas Abad et al (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España | Coloraciones artificiales derivadas de antiguos tratamientos protectivos de tipo orgánico. | Los análisis de estas pátinas detectan oxalatos de calcio y tierras. | Artificial    |
| García de Miguel (2011)  | -Iglesia de Santa María, Aranda de Duero, Burgos, España        | Como pigmentos.  |  | Artificial    |

| Tipo de ocre | Autor                        | Monumento   | Origen OCRES                             | Evidencias   | Origen pátina |
|--------------|------------------------------|---|--|--|---------------|
| Ocre         | Lazzarini y Salvadori (1989) | Catedral de S. Zeno e iglesia de S. Zeno (Verona, Italia)   | Añadido para reducir el brillo o lustre. |  | Artificial    |
| Ocre         | Droghini et al. (2009)       | Catedral de Siena, Siena, Italia  | Considerados como pigmentos.             | Los constituyentes de la carga nunca son aleatorios, al contrario para cada tipo de película siempre hay el mismo tipo de relleno, ocre de Fe, negro de carbón o ambos.  | Artificial    |
| Ocres rojos  | Giamello et al. (2011)       | -Palacio Binducci, Siena, Italia<br>-Palacio Calusi-Giannini, Siena, Italia<br>-Ayuntamiento de Siena, Italia | Carga pigmentante.                       | La naturaleza de las cargas, el color, la homogeneidad y el hecho de que se encuentren de forma única la proporción carga-matriz en una fachada, así como la constante presencia de elementos arquitectónicos homólogos en una misma fachada revela que se trata de una intervención estética. | Artificial    |

| Tipo de Óxido/Hidróxido de Fe | Autor                         | Monumento  | Origen Óxido/Hidróxido de Fe   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------------|-------------------------------|--|--|--|---------------|
| Óxidos de Fe                  | Kouzeli et al. (1989)         | Partenón (Atenas, Grecia)  | Precipitados en la superficie a partir de polvo.   |  | Artificial    |
| Óxidos de Fe                  | Añorbe Urmeneta et al. (1994) | Distintos monumentos de Zamora (sin especificar), la catedral de Zamora (aparece en una fotografía) y la iglesia de la Magdalena en Zamora. España | Los derivados de la leche y los huevos pueden aportar distintos elementos como caseína (origen del ión oxalato), Ca, Na, K, Mg, Mn, <b>Fe</b> , Cu, P, S y Cl que pueden transformarse con el tiempo en sustancias estables como oxalatos cálcicos, yeso, cloruros, <b>oxi/hidróxidos de hierro</b> , etc. | Menciona a diversos autores que apuntan el uso de caseína, clara de huevo, leche o incluso orina de animales domésticos. | Artificial    |

| Tipo de Óxido/Hidróxido de Fe | Autor  | Monumento  | Origen Óxido/Hidróxido de Fe  | Evidencias | Origen pátina |
|-------------------------------|--|--|---|------------|---------------|
| Óxidos de Fe                  | Alessandrini et al. (2000). Resumen de Alessandrini et al. (2002)  | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia | Depositados del polvo atmosférico.  |            | Artificial    |
| Óxidos de Fe                  | Alessandrini et al (2002). Extendido de Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia | Capa marrón amarillenta: óxidos de Fe junto con cuarzo y partículas de carbono están relacionados con la deposición atmosférica.  |            | Artificial    |
| Óxido de Fe                   | Barone et al. (2008)   | Catedral de S. Giorgio, Ragusa Ibla, Sicilia, Italia     | Por un lado indican que es una forma de degradación pero por otro señalan hay una capa naranja-marrón que es un enlucido con óxidos de Fe. En una de las hipótesis que menciona sobre el origen de la whewellitita señala que podría haberse formado por medidas protectivas tomadas en el pasado, como indican los documentos históricos, en las que se aplicarían sustancias orgánicas mezcladas con pigmentos naturales que con el tiempo se transformarían en los oxalatos. |            | Artificial    |
| Óxidos e hidróxidos de Fe     | Alvarez de Buergo et al. (2000, 2002)                              | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España                  | No lo mencionan como tal pero si indican relacionan el alto contenido en Fe con el uso de ocre para dar color.  |            | Artificial    |
| Óxidos e hidróxidos de Fe     | Valls del Barrio et al. (2002)                                     | Catedral de Lérida, España                               | La incorporación de los óxidos e hidróxidos de Fe ha podido ser a través de la actividad biogénica o procedente del polvo atmosférico.  |            | Natural       |
| Óxidos e hidróxidos de Fe     | Alvarez de Buergo y Fort González (2003)                           | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España                  | Óxidos e hidróxidos de Fe contenidos en los pigmentos ocre.   |            | Artificial    |

| Tipo de Óxido/Hidróxido de Fe | Autor                          | Monumento  | Origen Óxido/Hidróxido de Fe  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------------|--------------------------------|--|---|---|---------------|
|                               |                                |  | El Fe procede de la utilización de pigmentos de naturaleza férrica para dar el color (pigmentos de tierra), de diferentes tipos de silicatos y probablemente de algún material ligante a base de aceite o alguna cola añadida (la leche tiene bajo contenido en Fe). Entre los pigmentos utilizados tradicionalmente, ocre, tierras rojas, sombras y sienas se han empleado tradicionalmente siendo ricos en óxidos e hidróxidos de Fe. |   |               |
| Óxidos de Fe                  | Parra Crego (2011)             | -Iglesia de Montesión, Palma de Mallorca, España<br>-Catedral de Mallorca, Palma de Mallorca, España<br>-Palacio de la Almudaina, Palma de Mallorca, España<br>-Fachada del Convento de Sta. Teresa, Palma de Mallorca, España | En una de las capas de la catedral habla de los óxidos de Fe como parte del pigmento.   |   | Artificial    |
| Hematites                     | Pavía Santamaría et al. (1996) | -Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España<br>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España<br>-Iglesia de San Bartolomé, Logroño, España   | Las pátinas estudiadas son depósitos artificiales formadas por yeso, hematites y oxalatos de calcio además de los minerales típicos de las rocas a las que cubren.  | Las mismas que para decir que la pátina es artificial, ninguna relacionada específicamente con los hematites.   | Artificial    |
| Hematites                     | Maravelaki-Kalaitzaki (2005)   | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechtheum (Atenas, Grecia)  | Los hematites, junto con cuarzo y caolinita, podrían provenir o de depósitos atmosféricos o de la adición de un ocre que contuviese esos compuestos.  | -El mármol pentélico no contiene suficientes impurezas de Fe que se hayan podido concentrar en la superficie por migración hacia ésta.<br>-Distribución uniforme de P, S y Fe en los mapas EDS. | Artificial    |
| Hematites                     | Benzzi et al. (2008)           | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos   | Añadido para proporcionar el color.   |   | Artificial    |

| Tipo de oxalato | Autor                                     | Monumento   | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina  |
|-----------------|---|---|---|---|--|
| Whewellita      | Cipriani y Franchi (1958)                 | -Coliseo, Roma, Italia<br>-Arco de Constantino, Roma, Italia  | Por actividad de <b>vegetación y líquenes</b> .   | La presencia del mineral que fue explicado por otros autores como Liebig (1853) como debido a la actividad de líquenes  | No indicado como tal, ligado al de la whewellita       |
| Whewellita      | Alunno Rossetti y Tabasso Laurenzi (1973) | -Arco de Trajano, Benevento, Italia<br>-Catedral de San Petronio, Bolonia, Italia<br>-Catedral de San Giacomo, Roma, Italia<br>-Coliseo, Roma, Italia | Hipótesis inicial :<br>Por actividad de líquenes.<br><br>Tras el estudio:<br>Por actividad de <b>líquenes</b> .   | Diversos autores encuentran la wh causada por actividad de líquenes pero no han encontrado la whewellita.   | No indicado como tal, ligado al origen de los oxalatos |
| Whewellita      | Chiari et al. (1989)                      | Sobre mármol obtenida a través de cultivos de hongos (Deuteromiceti)  | Demuestran que se pueden formar pátinas de oxalato por la actividad de microorganismos, pero no específica si en las pátinas encontradas en edificios tienen este origen u otro.  | Hacen crecer a los hongos con glucosa y sacarosa y en los cultivos introduce las placas de mármol. Precipita whewellita. Algunas placas adquieren un color amarillento. Sin embargo, se diferencia de la pátinas naturales (se refiere a las encontradas y no realizadas por ellos) en que los cristales precipitan de forma perpendicular a la superficie de la piedra y no en capas paralelas a ésta. | Realizada por los autores                              |
| Whewellita      | Gratzu et al. (1989)                      | Mausoleo de Halicarnaso (SO de Turquía). Conservado en el Museo Británico   | Describen una capa que se encuentra sobre la capa fosfática y que a veces también contiene fosfato que es rica en whewellita. De esta capa indican que puede ser consecuencia de la aplicación de una sustancia a base de un producto natural sobre el mármol para proteger o embellecer la superficie. | Debido a su homogeneidad, a su efecto protector en particular cuando en vez de sobre el mármol está aplicada sobre pigmentos y por su composición.  | Artificial   |
| Whewellita      | Fassina (1994,1995)                       | Madonna dell'Orto, Venecia, Italia  | El oxalato se forma a causa de tratamientos precedentes de tipo orgánico.   |   | Artificial   |
| Whewellita      | Chiari (1996)                             | -Rocca di Cavour. Cavour, Piemonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C.<br>Pinturas rupestres (en realidad                                | La costra de la roca de Cavour se formó por el paso del agua que caía desde lo alto llevando consigo sustancias orgánicas diluidas.   | La roca de debajo no es una caliza y por lo tanto la formación del oxalato no está relacionada con la precipitación de éste a   | Natural  |

| Tipo de oxalato  | Autor                      | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina  |
|--|----------------------------|--|--|--|----------------|
|  |                            | se encuentra sobre las pinturas)   | Estas sustancias procedían del suelo, humus y plantas vivas que han estado presentes allí durante siglos. La cantidad de elementos que se encuentran (Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) indican que no es sorprendente dada la génesis de la costra.  | partir de la reacción de ácido oxálico y calcita de la roca.<br><br>La costra de whewellita es muy gruesa lo que debe de estar relacionado con el largo proceso de formación.  |                |
| Wewhellita   | Chiari (1996)              | Galeria de Arte Moderna, s. XX, Roma, Italia   | Indica que lo que le induce a buscar el oxalato, eliminando la calcita y el yeso, es que le parece observar en el fondo del difractograma los picos característicos de la weddellita. Sin embargo encuentra whewellita ya que observa que al hacer el lavado a la muestra para eliminar el yeso la weddellita se transforma en la presencia de agua en la fase más estable.  | El hecho de que este monumento sea relativamente reciente y que tenga una capa delgada mientras que el de la roca de Cavour sea una capa gruesa le hace pensar que el ratio de crecimiento del oxalato es muy lento y que el oxalato se acumula en periodos largos de tiempo. Dice que a la luz de los datos obtenidos el mínimo de tiempo necesario para la formación de oxalatos es de unos 80 años por lo que acorta el tiempo con respecto a Mariottini et al (1989) que teniendo en cuenta sus datos indicaban que debía de estar entre 100 y 200 años. | No queda claro |
| Whewellita (sólo encuentra whewellita pero también hablan del origen del oxalato en general) | Watchman y Campbell (1996) | Pinturas rupestres en Australia :<br>-Parque Nacional de Kakadu (Angbangbang, Northern Territory)<br>-Sandy Creek 2 (cerca de Laura, Queensland)<br>-Walkunder Arch (cerca de Chillagoe, Queensland) | Indican que en Kakadu la fuente más probable de ácido oxálico sea el crecimiento de colonias de algas en las superficies periódicamente humedecidas. Además señalan que la lluvia seca de polvo terrestre, los fuegos locales y regionales así como el aerosol marino proporcionan componentes inorgánicos solubles o insolubles que pueden reaccionar o no con el agua de lluvia para formar la variedad de sales encontradas. En Sandy Creek 2 indican que un periodo de humedad regular de la roca ha proporcionado las | En Kakadu, los cambios de composición de las sales reflejan cambios en la composición y grado de evaporación de las aguas superficiales.<br>En Sandy Creek 2 las laminaciones son menos obvias que en Kakadu lo que puede indicar que las condiciones del entorno han tenido fluctuaciones menores   | Natural        |

| Tipo de oxalato  | Autor   | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina        |
|--|---|--|---|---|----------------------|
|  |   |  | condiciones adecuadas para favorecer la cristalización de whewellita. Por lo tanto la formación de oxalato parece haber tenido lugar en un proceso lento y continuo asociado a la formación de sulfato cálcico. |   |                      |
| Whewellita   | Alberti et al. (2000)   | Portal y ventana monumental de Castelmaniace, Siracusa, Italia | Origen probablemente ligada a la mineralización de materiales orgánicos aplicados en el pasado.   |   | Artificial           |
| Whewellita   | Nardini et al. (2006)   | Iglesia Santo Stefano (fachada s. XV), Venecia, Italia         | Suponen que el oxalato provendría de un fenómeno de descomposición de alguna sustancia orgánica usada en el pasado como agente protector y como ligante de los colores.   | Presencia de whewellita, calcita y yeso en el exterior.<br>Les resulta difícil atribuir el origen de la whewellita a la deposición de polvo atmosférico porque ésta se encuentra en la capa coloreada y también en algunos casos en pequeña proporción en el soporte, pero no sobre la superficie, con un aspecto de pátina. Tampoco pueden relacionar su origen con aspectos biológicos porque no sería compatible con el buen estado de las muestras.<br>Detectan presencia de sustancias orgánicas con FT-IR. La ausencia de fósforo y fosfatos les hace desestimar el uso de proteínas como la caseína mientras que apuntan que el uso de sustancias oleosas como el aceite de linaza es coherente con los resultados obtenidos en su investigación y con los documentos históricos estudiados. | Artificial           |
| Whewellita (identifican whewellita pero hablan de los oxalatos en general) | - <i>"Deposizione dalla Croce"</i> de Benedetto Antelami, Catedral de Parma, Italia<br>-David de Miguel | Ricci et al. (2006)  | El objetivo del artículo no es la determinación del origen de las pátinas sino la evaluación de la técnica no invasiva de espectroscopía mid-FTIR con fibra óptica. Sin embargo, en la <i>"Deposizione</i>      |   | Natural y artificial |

| Tipo de oxalato   | Autor   | Monumento                                  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|---|---|--|---|---|---------------|
|   | Ángel, Galleria dell'Accademia, Florencia, Italia |  | <i>dalla Croce</i> ", de Benedetto Antelami, consideran a los oxalatos como contaminantes del mármol. En el David de Miguel Ángel no indican un origen de los oxalatos pero sí que señalan que su acumulación en la parte baja puede ser debido al efecto de lavado de la lluvia en las partes altas.   |   |               |
| Whewellita (sólo encuentran whewellita pero hablan del origen de los oxalatos en general) | Benzzi et al. (2008)                              | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos | Sobre el origen de los oxalatos indican que en la puerta de "Bab Agnaou" no se puede probar el origen biológico de los oxalatos ya que no se observa presencia de microorganismos ni al microscopio óptico ni con SEM. Además la Puerta se sitúa en un área con mucho tráfico donde la polución inhibe el crecimiento de líquenes. Tampoco existe una razón que explique, asumiendo el origen biológico, porque sólo uno de los bloques tenía pátina y los otros no ya que con éste origen, todos ellos deberían tenerla. Este mismo hecho demuestra que su origen no es debido a la contaminación atmosférica. Por lo que la única explicación válida es la de la intervención humana. Indican que aunque es difícil determinar la naturaleza de los productos usados inicialmente señalan que hay una técnica parecida al "stucco" italiano llamada "Tadelakt" que consiste en aplicar una cal particular de la región de Marrakech y pulir la superficie con un jabón negro blando. Añaden que están desarrollando trabajos para comprobar este punto. | Ausencia de actividad biológica. Sólo uno de los bloques tiene pátina. Homogeneidad de los elementos que constituyen la pátina: la distribución homogénea de los elementos muestra que se trata de una mezcla de distintos componentes. Indican que según García-Valles et al. (1998) cuando la pátina es natural o biológica presenta una distribución de elementos heterogénea. | Artificial    |

| Tipo de oxalato   | Autor                  | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|---|------------------------|--|---|--|---------------|
| Whewellita (sólo encuentran whewellita pero hablan del origen de los oxalatos en general) | Calia et al. (2008)    | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio, Melpignano, Italia | Después de referir las distintas teorías (biológica, compuestos atmosféricos, tratamientos aplicados) y de indicar que se ha obtenido en laboratorio la formación de oxalato a partir de algunos productos orgánicos indican que su hipótesis es que tendrían un origen artificial a partir de la transformación de productos orgánicos encontrados en las pátinas como huevo, aceite, cola animal o caseína. Señalan finalmente que el caseinato de calcio según Lazzarini y Salvadori (1989) podría proporcionar el calcio necesario para formar el oxalato en vez del sustrato mientras que otros autores (Martín-Gil et al., 1999) estiman que el uso de cola animal, es más indicado para la pátina con oxalatos y fosfatos. | La presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo les sugiere que se debieron utilizar diferentes medios orgánicos durante la aplicación de uno o varios tratamientos.<br>En la pátina de de la iglesia de S Giorgio los resultados de cromatografía de gases muestran como resultado la presencia de compuestos orgánicos tales como el aceite de nuez, caseína, cola animal y propóleo. Esto unido a la presencia de marcas de brochazos les hace suponer que se han aplicado tratamientos protectivos. | Artificial    |
| Whewellita  | Barone et al. (2008)   | Catedral de S. Giorgio, Ragusa Ibla, Sicilia, Italia   | La whewellita podría haberse formado por procesos metabólicos (líquenes o bacterias) o por medidas protectivas tomadas en el pasado, como indican los documentos históricos, en las que se aplicarían sustancias orgánicas mezcladas con pigmentos naturales que con el tiempo se transformarían en los oxalatos.   | Presencia de hongos ( <i>Zygomyceti</i> ) y bacterias ( <i>Attinomiceti</i> )  | Artificial    |
| Whewellita  | Droghini et al. (2009) | Catedral de Siena, Siena, Italia   | Pátinas a base de aceite de linaza y pigmentos. Señalan que todavía no se sabe muy bien cual puede ser el origen del oxalato y explican las diversas hipótesis sobre el mismo. Teniendo en cuenta su suposición sobre el origen artificial indican que las pátinas son el   | -Uso del aceite de linaza confirmado por documentos históricos.<br>-Hacen experimentos con aceite de linaza y una carga para ver como podría haber sido el aspecto original.<br>-Señalan que hay documentación   | Artificial    |



| Tipo de oxalato | Autor                                     | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina  |
|-----------------|---|---|--|---|--|
|                 |   |   | resultado de una mezcla original de una sustancia orgánica que actuó como ligante con una carga todavía reconocible como componente de un pigmento.                      | histórica que refiere el uso del aceite de linaza sobre el mármol negro. Dice que está documentación del 1300 atestigua esta práctica como normal y además específica la sustancia orgánica.  |  |
| Weddellita      | Alunno Rossetti y Tabasso Laurenzi (1973) | -Arco de Trajano, Benevento, Italia<br>-Catedral de San Petronio, Bologna, Italia<br>-Catedral de San Giacomo, Roma, Italia<br>-Coliseo, Roma, Italia | Hipótesis inicial: proveniente de un barniz o sustancia protectora.<br><br>Tras el estudio:<br><b>por hidratación de la whewellita.</b>                                  | -Referencia a Knoll (1968) que ha encontrado weddellita sobre un monumento en un ambiente urbano.<br>-Indican que los estudios sobre este sistema de transformación a distintas humedades y en presencia de otros componentes como el yeso están en curso en el momento de publicación del artículo.  | No referenciado como tal, ligado al origen de los oxalatos |
| Weddellita      | Del Monte y Sabbioni (1983)               | Catedral de Santa Maria dell'Assunta, Venecia, Italia<br>Iglesia de Santa Fosca, Venecia, Italia  | Transformación del ácido oxálico procedente de las algas cianofitas que en presencia de un substrato carbonático precipita en forma de un substrato cálcico bihidratado. | La precipitación de weddellita todavía es activa y encuentran algas vivas.  | Natural  |
| Weddellita      | Favali et al. (1989)                      | Catedral y Baptisterio de Parma, Italia   | No encuentran relación evidente entre los microorganismos y líquenes y la pátina de oxalatos.  | No es posible atribuir su presencia a líquenes extintos porque no se han encontrado trazas de antigua presencia de líquenes; tampoco lo justifica el hecho de que sólo se haya encontrado en la zona del transepto ya que la piedra es igual a la del resto del monumento. Indican que aunque sí se ha probado que los hongos y líquenes secretan ácido oxálico no se ha probado que den lugar a una película homogénea y compacta. | Quizás artificial  |
| Weddellita      | Rossi Manaresi et al. (1989)              | Muestras preparadas por los autores   | El hecho de encontrar weddellita en muestras que no tenían ninguna sustancia proteica les hace pensar que su presencia no es indicativa                                  | Sólo encuentran weddellita en dos de las muestras de control preparadas, con cal y agua, y con calcita y agua pero no en las  | Muestras preparadas por los autores                        |

| Tipo de oxalato | Autor                | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina               |
|-----------------|----------------------|--|---|---|-----------------------------|
|                 |                      |  | de que en la superficie se haya aplicado un tratamiento. Indican que el origen no puede ser el oxalato contenido en la atmósfera ya que éste ha precipitado en las muestras preparadas "in vitro", así que ha debido de ser producido por alguno de los <b>microorganismos</b> encontrados. Sin embargo, indican que este hecho no implica que en otros casos el origen tenga relación con la presencia de <b>líquenes</b> .  | demás. Pero sí que encuentran microorganismos en todas las muestras.  |                             |
| Weddellita      | Chiari (1996)        | -Monpantero cerca de Susa, Piemonte, Italia, edad de Hierro, VI-V milenio a.C. (pinturas rupestres)<br><br>-Abadía de Novalesa cerca de Susa, Piamonte. Fresco posiblemente del S. XII-XIII. | -Utilización de un pigmento blanco en combinación con algún tipo de aglutinante orgánico. Las pinturas fueron protegidas de la lluvia el tiempo suficiente para dar lugar a la formación del oxalato, al utilizarlo el hombre de la Edad de Hierro como santuario.<br><br>-Al estar relacionado con pinturas indica que una interpretación posible es que la formación del oxalato es por la alteración del aglutinante orgánico usado en la técnica de pintura a la témpera. | -La roca de debajo no es una caliza y por lo tanto la formación del oxalato no está relacionada con la precipitación de éste a partir de la reacción de ácido oxálico y calcita de la roca. La costra de whewellita es muy gruesa lo que debe de estar relacionado con el largo proceso de formación. | -Natural<br><br>-Artificial |
| Weddellita      | Argemí et al. (2002) | Arco de Berá y Acueducto de Tarragona, España  | Origen de los oxalatos: actividad de líquenes.<br><br>Sobre el hecho de que el oxalato que precipite sea exclusivamente weddellita indican:<br><br>-Que algunos autores han señalado que la whewellita predomina en los líquenes epiliticos y no en los endolíticos como <i>Dirina</i> .  |   | Natural                     |

| Tipo de oxalato         | Autor                           | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|---------------------------------|---|--|---|---------------|
|                         |                                 |   | <p>-Que la progresiva transformación de los cristales de whewellita a través de mecanismos de redisolución y reprecipitación reprecipita en una nueva fase hidratada.</p> <p>-Que en un ambiente de crecimiento cristalino de tipo coloidal el crecimiento de la whewellita resulta inhibido por la fijación preferencial de los agentes surfactantes (generalmente ácidos orgánicos) en la superficie de la misma, lo que indirectamente favorece la formación de weddellita.</p> |   |               |
| Whewellita y weddellita | Guidobaldi et al. (1982 y 1984) | <p>-Arco de Constantino (Roma, Italia)</p> <p>-Columna de Trajano (Roma, Italia),</p> <p>-"Colonnace" en el Foro de Nerva (Roma, Italia),</p> <p>-Templo de Saturno (Roma, Italia), -</p> <p>Templo de Rómulo (Roma, Italia), -</p> <p>Relieve de París (colección Ludovisi) (Roma, Italia)</p> | <p><b>Artificial:</b> los oxalatos de calcio serían el resultado de la reacción química entre la calcita y un compuesto como el ácido oxálico o el ácido oxálico potásico. Creen que estos compuestos provendrían de <b>productos</b> utilizados <b>para pulir</b>. En Guidobaldi et al. (1984) mencionan que estos productos podrían derivar del uso de plantas como <i>Oxalis acetossella</i> y <i>Rumex Acetosa</i>.</p>  | Referencia a <b>Kirk-Othmer (1967)</b> .  | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Franzini et al. (1984)          | <p>Iglesia de San Martino (Luca) y cerca de 60 monumentos que no específica en Pisa (Italia) y proximidades: Vico Pisano, Rigoli, Nodica, Livorno, Pistoia</p>  | <p><b>Degradación de ácido oxálico de sustancias orgánicas distribuidas sobre la superficie para protección o con un efecto estético.</b> El proceso puede ser espontáneo o favorecido por formas de vida inferior (algas, bacterias, hongos) o catalizado por enzimas presentes en la materia orgánica. Éste debería reaccionar o bien con el sustrato o con materiales como cal o carbonato de</p>   | <p>Aspecto macroscópico de la pátina similar a un barniz.</p> <p>Además preparan unas mezclas con clara de huevo y ácido oxálico. De todas ellas solamente en una precipita whewellita por lo que indican que no pueden saber que ha sido exactamente lo que ha inducido la precipitación en esa muestra pero que si demuestra que puede precipitar a partir de una sustancia orgánica.</p> | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                       | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|-----------------------------|--|--|---|---------------|
|                         |                             |  | calcio en polvo incluidos en la preparación, ya sea de forma específica o a través de los contenidos del polvo atmosférico   | También indican que han encontrado whewellita y weddellita sobre témperas de distintas edades de las que dicen están hechas a base de una mezcla de compuestos de calcio y diversos ligantes proteicos como huevo, caseína, sangre, leche. Por último citan a Hutton y Taft (1965) que mencionan la neoformación de weddellita en sedimentos ricos en sustancias orgánicas, durante un periodo de almacenamiento de dos años.   |               |
| Whewellita y weddellita | Franzini y Gratzu (1986)    | Nota sobre los oxalatos de calcio teniendo en cuenta investigaciones pasadas | Habría sido la consecuencia de la degradación de un tratamiento orgánico utilizado como acabado o para proteger la superficie. En las condiciones ambientales de exposición al ambiente externo se podría haber producido una <b>oxidación espontánea</b> , muy <b>probablemente favorecida por la presencia de microorganismos del material orgánico</b> , en particular del material proteico con la formación de ácido oxálico. El ácido oxálico formado de este modo reaccionaría con el carbonato cálcico del sustrato calcáreo o con otros compuestos del calcio presentes por otros motivos (depósito atmosférico, añadidos de cal, etc.) en el medio dispersante, precipitando oxalato de calcio criptocristalino en suspensión en un gel. | El oxalato se presenta en forma de granos cristalinos extremadamente pequeños lo que les sugiere que ha precipitado a partir de un medio coloidal en estado de gel por reacción de ácido oxálico y compuesto de calcio.<br><br>Indican que al igual que Franzini et al. (1984) han conseguido precipitar whewellita a partir de una mezcla de clara de huevo y cal aplicada en portas de vidrio y añaden que también han logrado weddellita por envejecimiento en placas de mármol blanco de "San Giulano". | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Del Monte y Sabbioni (1986) | Catedral Reggio Emilia, Italia   | Debido a la presencia de <b>algas azules y líquenes</b> que transforman el carbonato cálcico del sustrato en oxalatos cálcicos.  | Indican que el fenómeno todavía sucede ya que estos organismos (vivos) todavía están presentes.   | Natural       |

| Tipo de oxalato         | Autor                   | Monumento   | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|-------------------------|---|---|---|---------------|
| Whewellita y weddellita | Gratzu (1986)           | Muestras procedentes de monumentos de mármol romano   | Al igual que en Franzini et al. (1984) <b>debido a la de gradación de ácido oxálico de sustancias orgánicas distribuidas sobre la superficie para protección o con un efecto estético.</b>  | Indican que el análisis petrográfico confirma estas interpretaciones, debido al espesor grande de la pátina que no se limita a una superficie de reacción.  | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Del Monte et al. (1987) | Tablas Palatinas de Matera, murallas de la ciudad de Gela, Arco de Trajano (Benevento), Arco de Constantino (Roma), Mausoleo de Teodoro (Ravena), Torre de la Campana (Chiusi), Catedral de Massa Maritima (Grosseto), Palacio comunal de Norcia, Abadía de S. Eutezio (Perugia), Abadía de Sassovivo (Perugia), Catedral de San Benedetto (Norcia), Catedral de Pienza (Siena), templo de Malatestiano (Rimini), murallas de Camerino, catedral de S. Petronio (Bologna) y en la Columna de los Franceses (Ravena). También en afloramientos naturales: Alpes Apuanos (Carrara), Monte Subasio (Asís) e isla Palmanova (La Spezia). Italia | Whewellita y weddellita se producen por la transformación penetrante del carbonato de calcio, ocurrida con la presencia de <b>líquenes</b> (o a veces de otros microorganismos como <b>algas azules y hongos</b> ) que proveen del ácido oxálico necesario para la precipitación del oxalato de calcio.<br><br>Sin embargo, teniendo en cuenta que el ácido oxálico puede provenir de la degradación en medios ácidos de productos que contengan polisacáridos o proteínas (suero, albúmina, caseína), dejan una puerta abierta a que hayan podido utilizarse tratamientos protectivos o estéticos usando estos productos y que hayan podido dar lugar a la formación de ácido oxálico por descomposición de la materia orgánica. Señalan que esto no debe ser tomado como una generalidad y que cada caso debe ser estudiado cuidadosamente teniendo un profundo conocimiento de los tratamientos históricos a los que se haya podido someter el monumento. Pero, en su caso indican que los monumentos estudiados son de distintas edades y no se pueden relacionar con un periodo artístico, un artista determinado una piedra | El espesor limitado del oxalato de calcio debe de estar relacionado con la poca penetración del hongo en la roca.<br>Indican que en las observaciones macroscópicas la pátina tiene una superficie suave y uniforme que puede indicar un origen artificial pero que sin embargo las observaciones con el estereomicroscopio muestran claramente que la superficie es porosa e irregular.<br>A veces observan cristales de calcita separados del sustrato y embebidos por la costra de oxalatos lo que les indica que no se puede considerar la capa de oxalatos como una capa depositada si no que ha tenido que haber una transformación “dentro” de la piedra. Encuentran dentro de la pátina fragmentos de líquenes y otros fragmentos orgánicos (rizomas, hifas y esporas de hongos).<br>En contra de los autores que señalan que no se encuentran en muestras naturales (no monumentales) argumentan que no se encuentran más a menudo porque se las pátinas se desarrollan más en paredes verticales y esto no es tan común en la Naturaleza y porque a la hora | Natural       |

| Tipo de oxalato         | Autor                       | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina  |
|-------------------------|-----------------------------|--|---|---|----------------|
|                         |                             |  | determinada o un clima determinado.   | de hacer los análisis de rocas los mineralogistas y petrólogos eliminan la parte externa, más alterada, de la roca. En la discusión también indican evidencias para defender el origen biológico como el hecho de que la interfaz entre la capa de oxalato y el mármol es irregular en golfos y penetrativa. El hecho de que haya superficies con más de 20 capas. También al haber encontrado polvo embebido indican que ha sido un proceso de transformación químico lento. |                |
| Whewellita y weddellita | Alessandrini et al. (1988)  | Certosa de Pavia, Italia   | <b>Artificial</b> , tratamiento a base de una sustancia orgánica aplicado con un objetivo protector o puramente estético.   |   |                |
| Whewellita y weddellita | Alessandrini et al. (1989a) | Catedral de Cagliari, Italia   | Tratamiento artificial de silicatización. Indican que habría que comprobar si de hecho el azúcar o la melaza podrían ser la fuente de materia orgánica (a través de un mecanismo a verificar) que podría dar lugar a los iones de oxálico. Indican que la cal, como componente de la pátina, podría dar lugar a los iones Ca necesario para la formación del oxalato de calcio. | Presencia de oxalatos asociados a silicatos amorfos. Documentación sobre silicatización en la Certosa de Pavia también estudiada por ellos.   | Artificial     |
| Whewellita y weddellita | Alessandrini et al. (1989b) | -Catedral de Parma, Italia<br>-Catedral de Como, Italia<br>-Templo de Castori, Roma, Italia<br>-Iglesia S. Maria dei Miracoli, Brescia, Italia<br>-Catedral de Cagliari, Italia<br>-Foro del templo de Saturno, Roma, Italia | La alternancia de una fase u otra probablemente depende de las condiciones del entorno. No indican el origen.   |   | No lo indican. |

| Tipo de oxalato         | Autor                   | Monumento                               | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|-------------------------|---|---|--|---------------|
| Whewellita y weddellita | Amadori et al. (1989)   | Palacio Ducal, Urbino, Italia           | Probablemente un tratamiento protector antiguo con materiales de naturaleza orgánica que se han transformado sucesivamente en los oxalatos (anterior a 1639).   |  | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Appolonia et al. (1989) | Frescos de la Catedral de Aosta, Italia | El área donde se encuentra la weddellita es poco propicia al desarrollo de líquenes. La weddellita en algunos casos se encontraba sobre un material artificial.<br>Indican que según los estudios consultados por ellos la sal más probable que se forme es la whewellita en condiciones ambientales y descartan que el ambiente alpino sea el que haya causado que se forme weddellita, porque en otros estudios realizados en su laboratorio se ha demostrado que este ambiente no impide la formación de whewellita. Por ello, estiman que la precipitación de weddellita debe ser el resultado del proceso de descomposición de la caseína. Esta hipótesis permite explicar la formación de la sal menos probable al no tener que reaccionar directamente el ácido oxálico con el calcio. Después elaboran varias hipótesis subsecuentes indicando que es posible que exista un ciclo de descomposición donde actúen bacterias que favorezcan la descomposición de la proteína, que la reacción podría haber sido catalizada por una encima específica. Por otra parte señalan que un estudio sistemático de todos los descubrimientos podría | Encuentran caseína.<br>El área donde se encuentra la weddellita es poco propicia al desarrollo de líquenes. La weddellita en algunos casos se encontraba sobre un material artificial. | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                             | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|-----------------------------------|--|--|--|---------------|
|                         |                                   |  | poner en evidencia que la whewellita es el producto secundario de reacciones de disolución y recristalización de la weddellita. Dicen que todas estas hipótesis están basadas en la cinética de los oxalatos pero que también se podría tener en cuenta a la contaminación ya que se ha referido que existen moléculas de síntesis orgánica con o dos más átomos de carbono que se depositan por la noche y que al despuntar el sol se descomponen muy rápidamente. Estas moléculas podrían dar origen al ácido oxálico. |  |               |
| Whewellita y weddellita | Bralia et al. (1989a)             | Fuente "Gaia" de Siena, Italia   | No indican el posible origen pero sí que las condiciones dadas en la fuente favorecen que precipite el término inestable, la weddellita, y que este no se transforme en whewellita y excluyen que el proceso esté activo.  | La capa de yeso se encuentra sobre la capa de oxalatos. Quizás el yeso favorece la no transformación al término estable.   | No lo indican |
| Whewellita y weddellita | Caner y Boke (1989)               | -Templo de Zeus, Euromos (área rural), Turquía<br>-Templo de Augusto, Ankara (área contaminada), Turquía | <b>Biológico (líquenes).</b>   | Presencia de líquenes en el templo de Zeus. Citan estudios que atribuyen su presencia al metabolismo de algas u hongos.  | Natural       |
| Whewellita y weddellita | Caponi y Codacci-Pisanelli (1989) | Catedral de Lucca, Italia (pórtico de S. Martino)  | Uso de aceites y/o sustancias grasas protectoras aplicadas en la superficie de la piedra.  | -No encuentran presencia de líquenes sobre la fachada en las fotografías históricas del edificio que consultan.<br>-Basándose en los documentos que consultan indican que parece que se le pudo aplicar un tratamiento protector con aceite o similar.<br>-Sobre la hipótesis artificial de que se utilizara el "rojo de huevo" indican que les parece extraño que en una época en la que el huevo era un alimento primario se | Artificial    |



| Tipo de oxalato | Autor | Monumento | Origen OXALATOS | Evidencias  | Origen pátina |
|-----------------|-------|-----------|-----------------|---|---------------|
|                 |       |           |                 | <p>utilizará en grandes cantidades para los monumentos.</p> <p>-También rechazan la hipótesis de que el origen del oxalato sea por la reacción de productos utilizados para pintar la piedra ya que consideran que no era probable que se utilizara un mármol costoso y de difícil empleo para que luego se pintara sobre él.</p> <p>-Indican que en la técnica escultórica se ha utilizado el aceite de linaza o aceites varios y que el aceite tiende a oscurecerse y a oxidarse con el tiempo.</p> <p>-Señalan que aunque actualmente se usa el oxalato para la limpieza del mármol este no se obtuvo como producto químico hasta el inicio del siglo XIX, pero que sí sabían que se utilizaba el aceite de "acetosella". Esta planta contiene cierta cantidad de ácido oxálico. No saben si el ácido que contiene el aceite de esta planta habrá conferido al mármol este estrato de oxalato pero si que saben que en algunos edificios está documentada la compra de este aceite para untar el mármol durante la puesta en obra (en particular en San Petronio de Boloña).</p> <p>- En San Martino di Lucca los espesores son notables en la partes trabajadas, lo que para ellos avala que la formación de las sales de oxalato fuera favorecida por la aplicación repetida de tratamientos a base de aceite. Es posible que el tratamiento fuera a</p> |               |

| Tipo de oxalato         | Autor                      | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|----------------------------|--|--|--|---------------|
|                         |                            |  |  | base de aceite o de grasa, podría haberse preferido la grasa ya que el aceite se oxida, en algunos casos podría tratarse de grasa común de animal como la manteca de cerdo. Indican que para un edificio grande sería necesitaría una cantidad relativamente baja de manteca de cerdo. |               |
| Whewellita y weddellita | Del Monte y Ferrari (1989) | Descripción de pátinas encontradas en afloramientos naturales (Alpes Apuanos). Comparan con muestras de la Columna de Trajano pero no queda claro si son áreas con restos de pátina. | Colonización de la superficie por <b>líquenes</b> (salvo casos particulares).  | Por su composición (los líquenes producen ácido oxálico con el que perforan químicamente), por las relaciones con el sustrato, por la difusión en varias áreas geográficas, por su carácter que se asemeja a un sedimento atípico formado en plazos muy largos y en varios plazos.     | Natural       |
| Whewellita y weddellita | Fassina (1989)             | Resumen de trabajos previos.   | Tras este resumen plantea dos hipótesis de mecanismos de formación:<br>- Considera la <b>formación directa sobre la su perficie como el mecanismo más probable</b> . La fuente del calcio sería el mismo sustrato lapídeo que por lo general es de naturaleza carbonática o por las fracciones de sales de calcio contenidas en la atmósfera. Indica que la película compacta y sutil puede ser debida al primer caso mientras que la película de mayor espesor o mezclada con depósitos atmosféricos al segundo.<br><br>En cuanto al origen del <b>ión oxalato</b> puede ser:<br>1) Por introducción directa relacionada con operaciones de | En cuanto al origen del <b>ión oxalato</b> las evidencias son:<br>1) Película cohesionada.   |               |

| Tipo de oxalato | Autor | Monumento | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|-----------------|-------|-----------|---|---|---------------|
|                 |       |           | <p>pulido o aplicación de pátinas. Esta hipótesis no explica la cohesión de la película ya que cuando se aplica ácido oxálico de forma directa éste precipita en forma pulverulenta y no compacta. Pero quizás con la ayuda de actividad micro-biológica se podría sostener.</p> <p>2) <b>Por descomposición química espontánea de materiales orgánicos complejos aplicados por el hombre.</b> Indica que es muy probable ya que se utilizan muchos tratamientos de características filmógenas.</p> <p>3) por <b>procesos metabólicos de microorganismos.</b> Añade que sería necesaria una <b>fuentes de alimentación</b> para estos microorganismos y ésta podría ser la <b>sustancia orgánica aplicada por el hombre.</b></p> <p>-Deposición de particulado atmosférico que contenga oxalato de calcio. Indica que siempre ha sido descartado por la falta de datos de la presencia de este componente en la atmósfera y que es difícil su demostración ya que requiere una investigación seria sobre la composición del particulado. Hasta ese momento indica que ha sido analizado en base a la presencia de compuestos solubles y que si se encontrara en la atmósfera habría que indicar también de donde proviene, que pudiera ser de la reacción del ácido</p> | <p>2) Cita las afirmaciones de autores anteriores que apoyan esta hipótesis.</p> <p>3) También cita a distintos autores e indica que algunos sólo han indicado la actividad de líquenes y que podría ser generado por otros procesos metabólicos.</p> <p>-Indica que este mecanismo sería un proceso reciente y que la película de oxalato es un fenómeno bastante antiguo.</p> |               |

[illegible]

| Tipo de oxalato         | Autor                    | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|--------------------------|--|--|--|---------------|
| Whewellita y weddellita | Mariottini et al. (1989) | Recopilación de toda la información existente sobre el estudio de distintas superficies llevadas a cabo en el <i>Laboratori di Prove sui Materiale e di Chimica del Istituto Centrale per il Restauro</i> (Roma) hasta el año 1989 -ver tabla 9 (pág. 70)- y elaboración de mezclas intentando recuperar la posible técnica utilizada. | <p>Sopesan distintas hipótesis:</p> <p>-Formación a partir del ácido oxálico presenta en la atmósfera.</p> <p>-Otras hipótesis como ser el producto del metabolismo de algas, hongos y líquenes; la transformación oxidativa de la sustancia orgánica o los <b>tratamientos con ácido oxálico.</b></p> <p>De los resultados experimentales indican que las dos fases de oxalatos pueden coexistir. Que la weddellita se puede transformar en whewellita y además hablan de la existencia de un oxalato cálcico trihidratado pero que es una fase inestable siendo la transformación de oxalato trihidratado a weddellita irreversible.</p> | <p>-La rechazan porque debería formarse actualmente</p> <p>-Son probables pero los resultados experimentales demuestran que la formación rápida de oxalato de calcio sólo ha ocurrido por la aplicación directa de ácido oxálico. Pero indica que quizás las otras sustancias si que lleven a la formación de oxalato cálcico pero que puede tratarse de un proceso lento. En cuanto a la aplicación directa dicen que ésta pudo ser aplicada utilizando en la época preindustrial plantas del género Rumex o "l'Oxalis acetossella" llamada por Plinio como "Oxis". También indican que en los procesos pasados de pulido y en los actuales en los que se utiliza ácido oxálico se utiliza cera o aceite por las propiedades lubricantes y que estos últimos podrían ser los causantes del color marrón-dorado.</p> |               |
| Whewellita y weddellita | Mazzeo et al. (1989)     | Portal central de Bronce (S. XVI) de la Catedral de Loreto (AN), Italia  | <p>Los <b>oxalatos de Ca</b> en este caso <b>podrían ir a sociados al oxalato de Cu.</b></p> <p>También podría estar relacionada su presencia con la utilización de sustancias orgánicas utilizadas en el pasado en obras de mantenimiento que descomponiéndose y siguiendo un proceso catalítico de naturaleza química o microbiológica podría haber conducido a la producción de ácido oxálico precursor del oxalato.</p>  | Con cromatografía-espectrometría de masas (GC-MS) detectan la presencia de ácidos grasos mono y di carboxílicos que se pueden atribuir presumiblemente a un aceite secante utilizado como protectivo de la superficie metálica.  | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                      | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|----------------------------|--|---|---|---------------|
| Whewellita y weddellita | Parrini y Pizzigoni (1989) | Estucos Palacio "Te", Mantua, Italia (s. XIV), Italia  | La formación de oxalato proviene de un proceso de <b>transformación de sustancias orgánicas aplicadas como protección o decoración, embellecer</b> , etc., que expuesto a los agentes atmosféricos se transforman en oxalato de calcio catalizados por un factor que todavía no se ha individualizado. Indican también que no se puede excluir la acción de microorganismos.  | Los materiales protegidos no presentan oxalatos mientras que los que han sido expuestos al exterior son ricos en oxalatos y pobres en sustancias orgánicas. Las sustancias orgánicas encontradas son grasas del tipo que contienen los jabones sustancia utilizada para estucar en el siglo XVI.  | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Saiz-Jimenez (1989)        | Resumen sobre presencia de ácido oxálico en la atmósfera.  | Apunta que además de las hipótesis anteriores sobre la formación de los oxalatos en monumentos otra podría ser que el ácido oxálico presente en los aerosoles de la atmósfera podría reaccionar con las superficies de caliza y mármol de los monumentos y dar lugar a oxalatos.  | Presencia referida por otros autores de ácido oxálico en la atmósfera. El SO <sub>2</sub> de la atmósfera favorece la formación de yeso y por otra parte otros autores indican que parece haber una correlación entre el crecimiento de yeso y la presencia de oxalatos en la superficie. Alaimo et al. (1986-1987) y posteriormente Wiedemann y Bayer (1988) demuestran que la síntesis de oxalato se incrementa en presencia de yeso. |               |
| Whewellita y weddellita | Del Monte (1990)           | Resumen de los resultados obtenidos en el estudio de afloramientos naturales y de otros estudios en monumentos (muestran ejemplos de la Columna Trajano y de un edificio residencial situado cerca de Brindisi, Italia, de un monumento funerario de Xanthos (Licya) ahora conservado en el museo británico) | -Indica que en afloramientos naturales el <b>ácido oxálico secretado por los líquenes</b> interactúa con la <b>calcita</b> del sustrato <b>dando lugar a la precipitación de oxalatos de calcio</b> , esto puede suceder en el talo de los líquenes en cuyo caso está asociado a fenómenos de "pitting" o después del lavado de las áreas que se encuentran debajo de las áreas densamente colonizadas, en este caso las pátinas de oxalatos se observan en | -En el caso <b>del estudio en monumentos</b> señalan que las características de la pátina es <b>similar a la de afloramientos naturales</b> .<br><br>-El hecho de que se observan características similares en afloramientos naturales y en edificios no deja lugar a duda a que el origen es biogénico. El que el mismo fenómeno sea observado en monumentos y artefactos en países distantes con diferentes                           | Natural       |

| Tipo de oxalato         | Autor                  | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|------------------------|--|---|--|---------------|
|                         |                        |  | <p>finas películas que se solapan pero no se observan fenómenos de "pitting".</p> <p>-Apunta que sólo se observan en casos en que los procesos de pedogénesis son lentos a lo largo del tiempo.</p> <p>-Dice que la presencia de estas pátinas está <b>causada únicamente por la presencia de líquenes</b>, que sucedió en el pasado y que sucede actualmente a excepción de los lugares donde la contaminación es muy alta donde la mala calidad de aire no favorece el crecimiento de líquenes.</p> | <p>historias y culturas favorece la idea del origen natural.</p> <p>-Otras consideraciones que se pueden tener en cuenta sobre el origen de los oxalatos pero que también se utilizan en general para hablar del origen de la pátina se encuentran referidas en el anexo 3a.</p> <p>-La descomposición biológica de proteínas complejas tales como la caseína o la clara de huevo sólo daría lugar a trazas de ácido oxálico.</p> <p>Con respecto a la relación con "pitting" indica que este puede ir asociado o no a la presencia de pátinas y que hay pátinas en las que no hay "pitting" porque existen especies de líquenes epilíticos que tiene poca interacción mecánica con la piedra de debajo, pero que si son capaces de segregar, después de la muerte (por ejemplo), ácido oxálico que puede dar lugar a la formación de biodepositos de oxalato de calcio.</p> |               |
| Whewellita y weddellita | Casoli y Mangia (1991) | Baptisterio y esculturas policromadas de los profetas Isaías y David en el baptisterio (Parma, Italia) | Indican que la capa de oxalatos es anterior a la de yeso y desestiman el origen biológico por no encontrar restos de organismos ni pasados ni actuales y sobre la acción humana tampoco encuentran evidencias (sustancias orgánicas tales como materia proteínica, aceites, ceras) por lo que indican hay que seguir investigando en este aspecto.  | <p>No encuentran restos de organismos ni pasados ni actuales.</p> <p>No encuentran evidencias de la acción humana.</p>   | No lo indican |

| Tipo de oxalato         | Autor            | Monumento                        | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|------------------|----------------------------------|---|--|---------------|
| Whewellita y weddellita | Del Monte (1991) | Columna de Trajano, Roma, Italia | <p>-Señala que la pátina no es contemporánea a la construcción de la columna sino posterior y que es el resultado de un proceso químico natural causado por la colonización de la superficie por líquenes, con talo crustoso, epilíticos y endolíticos.</p> <p>Indica que en un monumento las áreas colonizadas por líquenes (áreas verdes) son las áreas sometidas a lavado, mientras que las áreas protegidas (áreas marrones) que se humedecen pero que no están sometidas a lavado es donde se forma las pátinas. Dice que es en las áreas verdes donde crecen los ascocarpos (cuerpos fructíferos de los hongos) y donde se producen los fenómenos de "pitting" y la producción de ácido oxálico. El agua de lluvia humedece las áreas verdes se acidifica con el ácido oxálico, lentamente pasa sobre las áreas protegidas y reacciona con el carbonato cálcico formando oxalato de calcio. La pátina así formada puede embeber así aerosoles atmosféricos o partículas como esporas o fragmentos de líquenes introducidas en el sistema por el agua de lluvia. También se introducirá en las fracturas pero cuando los líquenes desaparezcan dejará de producirse. Añade que todos los datos presentados en el trabajo como morfología, relación con el substrato, composición química y</p> | <p>-No encuentra información documental de la aplicación de un tratamiento sobre la pátina.</p> <p>-La presencia de yeso sobre la pátina es indicativa de que tras la época de existencia de aire limpio/líquenes/pátinas de oxalato ha sobrevenido la de aire contaminado/partículas carbonosas/costras negras de yeso.</p> <p>-Los elementos como Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Mn y Ti los atribuye a la presencia de partículas de polvo.</p> <p>-También menciona que no encuentra elementos característicos de policromía como Cu, Pb, Hg y As.</p> <p>-Otro hecho que prueba que no está relacionada con la actividad humana es que se encuentra pátinas muy similares en casi todos los monumentos de mármol y caliza del área mediterránea por lo que no está unida a un escultor, material o área geográfica específico/a y es independiente del marco cultural, datando además desde el siglo VI a. C hasta el XIX d. C.</p> <p>-Las pátinas son encontradas en acueductos, murallas de ciudad, anfiteatros, puentes, mojones, elementos que no debieron de ser susceptibles de la aplicación de un tratamiento protectorio.</p> <p>-También afirma que no hay fuentes históricas que mencionen la aplicación específica de tratamientos protectivos, además de ninguna mención al cambio de color de la columna lo que quiere</p> | Natural       |



| Tipo de oxalato         | Autor                   | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|-------------------------|--|--|---|---------------|
|                         |                         |  | mineralógica y la presencia de cuerpos de origen biológico, avalan este modelo de formación.   | decir que se ha formado durante un periodo largo en el que ningún observado ha notado la transformación.  |               |
| Whewellita y weddellita | Alaimo y Montana (1993) | Claustro de la Catedral de Monreale (Monreale, Italia)<br>Catedral e Iglesia S. Maria della Catena (Palermo, Italia) | Proceso de alteración. Afirman que en la primera fase de alteración (precipitación de oxalato en las microfracturas) algún componente orgánico ha tenido que jugar un papel importante (de origen biológico y/o procedente de partículas de polución transportadas por el aire). | El hecho de que los oxalatos se encuentren en los planos de clivaje de la calcita lo consideran como un signo de la mayor estabilidad de estos con respecto al yeso en el proceso de alteración. El oxalato de calcio que tiene un producto de solubilidad menor que la calcita precipita en las microfracturas de los cristales de carbonatos en presencia de iones de oxalato. Indican que, ambas, las partículas orgánicas y las partículas metálicas, pueden proporcionar condiciones tales como microambientes o fluidos ácidos circulantes, que favorezcan la estabilidad de los oxalatos de calcio frente a la calcita. Además señalan, citando entre otros a Saiz-Jimenez (1989) que ácido oxálico junto con otros volátiles fueron detectados en la atmósfera urbana relacionadas con la quema de combustibles. E indican que en el área de Palermo también se ha detectado la presencia de ácido acético y fórmico. Para ellos esto es coherente con el hallazgo por Montana (1989) de trazas de oxalatos en la superficie de edificios calcáreos relativamente recientes (hasta 50 años de antigüedad).<br>-Presentan ejemplos de artefactos colocados en los años 60 (a los que no se les aplicó ningún | Natural       |

| Tipo de oxalato         | Autor                         | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|-------------------------------|--|--|--|---------------|
|                         |                               |  |  | tratamiento orgánico) en los que en los 80 detecta oxalatos pero ningún resto de microflora.<br>-En el clima de Palermo la condensación juega un papel importante en el ataque químico de las superficies de la piedra teniendo el agua de condensación un pH mucho más ácido que el agua de lluvia.   |               |
| Whewellita y weddellita | Añorbe Urmeneta et al. (1994) | Distintos monumentos de Zamora (sin especificar), la catedral de Zamora (aparece en una fotografía) y la iglesia de la Magdalena en Zamora, España | Los derivados de la leche y los huevos pueden aportar distintos elementos como caseína (origen <b>del ión oxalato</b> ), <b>Ca</b> , Na, K, Mg, Mn, Fe, Cu, P, S y Cl que pueden transformarse con el tiempo en sustancias estables como <b>oxalatos</b> cálcicos, yeso, cloruros, oxi/hidróxidos de hierro, etc.  | Mencionan a diversos autores que apuntan el uso de caseína, clara de huevo, leche o incluso orina de animales domésticos.  | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Franzini (1995)               |  | Indica que una hipótesis genética que podría ser válida es la de la formación de las pátinas de oxalatos como un producto final de la alteración natural de materiales orgánicos (como clara de huevo) aplicados como acabado o para proteger.<br>La descomposición de materiales orgánicos en un ambiente oxidante, probablemente favorecida por la presencia de microorganismos, daría como resultado la formación de ácido oxálico. Este ácido al reaccionar con la piedra de debajo o con polvo de la atmósfera daría lugar a oxalato de calcio. El proceso continuaría mientras que persistiera la vida de los microorganismos. | -Códice del siglo XV (J. Fouquet, Antiquités Judaïques, Bibliothèque Nationale de Paris, M.247, f. 163). En el que se representa el proceso de construcción de un templo se observa como un trabajador está pintando la piedra, blanca, de amarillo. Indica que la miniatura sugiere que los materiales orgánicos fueron aplicados incluso durante la construcción de la obra y que su descomposición ocurrió en un tiempo muy corto (días incluso semanas).<br>-Ausencia de degradación de la superficie de la piedra debajo de las pátinas.<br>-La hipótesis, de que las pátinas son coetáneas al monumento, también se apoya en la ausencia de degradación de la superficie de la piedra debajo de las pátinas. | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                    | Monumento   | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|--------------------------|---|---|--|---------------|
| Whewellita y weddellita | Alaimo et al. (1996)     | -Claustro de la Catedral de Monreale, Italia<br>-Catedral de Palermo, Italia<br>-Iglesia S. Maria della Catena, Palermo, Italia<br>-Edificio reciente, Palermo, Italia                                  | Tratamiento pasado en la que se utilizó lechada de cal con magnesio. La presencia de glushinkita (oxalato de magnesio dihidratado) podría estar relacionado con la adición de aditivos orgánicos a una lechada de cal con magnesio.   | -La presencia de áreas y paños irregulares de minerales de magnesio dentro de la capa de oxalato y la capa de oxalato rodeada por glushinskita e hidromagnesita (minerales de Mg) les hace suponer que la formación de estos minerales debe derivar de la misma matriz. El contacto entre ellos además no es regular por lo que excluyen la superimposición de sucesivas capas.<br>-Existen fracturas del mármol rellenas con oxalato pero, en las que, justo por encima, se encuentran los minerales de Mg. Todos estos aspectos sugieren un tratamiento a base de lechada de cal con Mg. | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Appolonia et al. (1996a) | Afloramientos naturales: Calizas arcillo arenosas de la Formación Antognola, valles del Savea e Idice y caliza arcillosa de la Formación Monte Morello, valle del Idice. Provincia de Bolonia (Italia). | Los resultados muestran un contenido muy escaso de oxalatos en piedra sin trabajar comparado con la cantidad que se encuentra en la piedra de monumentos, lo que indica que su presencia se puede adscribir a un proceso específico que ocurrió cuando se trabajó la piedra. Una intervención antrópica (aplicación de sustancias a la piedra, en el pasado, como protección) pudo contribuir a la formación del oxalato en los monumentos. Indican que caracterizar esta intervención es difícil porque no hay documentos que hablen sobre ella y que si la formación de oxalato estuviera unida a un tratamiento en particular, esta aplicación tendría que haber sido metódica y estar generalizada y por lo tanto debería | -Las muestras tomadas en afloramientos naturales no tienen la misma composición que la de los afloramientos a pesar de parecerse macroscópicamente.<br>-Preparan una muestra con leche de vaca sin pasteurizar y tras dos años a la intemperie encuentran algo de oxalato.   | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                    | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina   |
|-------------------------|--------------------------|---|--|--|---|
|                         |                          |   | haber información histórica sobre ella.<br>La formación de oxalato en las muestras de mármol en las que se aplicó la mezcla (principalmente compuesta de caseína) muestra que el uso de esta sustancia en algunos tratamientos podría ser el punto de partida para la formación de oxalatos. Añaden que es necesario realizar más experimentos para estudiar la influencia de los factores ambientales y de la presencia de microorganismos.   |  |   |
| Whewellita y weddellita | Appolonia et al. (1996b) | -Columna de la Loggia del Papa de Siena, Italia<br>-Fachada lateral Palacio Público de Siena, Italia<br>-Bajorrelieve de la fuente Gaia de Jacopo della Quercia actualmente situada en el Palacio Público de Siena, Italia<br>-Fachada del Baptisterio de Siena, Italia | Sobre el origen únicamente mencionan que en las molduras del Baptisterio de Siena se encuentran planos de un tratamiento colorante realizado a base de yeso, ocre de Fe y probablemente una sustancia oleosa. Señalan que el resultado microdifractométrico indica con escaso margen de duda que la sustancia ligante ha dado lugar al oxalato.  |  |   |
| Whewellita y weddellita | Amadori y Amadori (1996) | Palacio Ducal, Portada de la iglesia de S. Agostino y Portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro, Italia   | Indican que con la variedad de muestras estudiadas les es difícil dar una única explicación. En el caso del oxalato presente en la costra negra y en los depósitos de yeso la hipótesis que les parece más verosímil es la de la presencia de ácido oxálico/oxalato de calcio en el particulado atmosférico. Pero los casos restantes sea probablemente una aplicación superficial con fines protectivos o decorativos de productos que contienen sustancias orgánicas. Los <b>datos obtenidos no permiten</b> | Basan su discusión en las hipótesis de otros autores y no en evidencias encontradas por ellos, con la excepción de señalar la ausencia de datos históricos sobre actuaciones realizadas en el pasado. Sin embargo, en el texto se pueden encontrar evidencias como:<br><br>-No se han encontrado individualizadas trazas de sustancias orgánicas.<br>-Las observaciones al microscopio electrónico permiten excluir la | Natural y/o artificial.<br><br>Sin conclusión definitiva. |

| Tipo de oxalato         | Autor                     | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina   |
|-------------------------|---------------------------|---|--|--|---|
|                         |                           |   | <b>llegar a una conclusión definitiva</b> sobre el origen de los oxalatos a lo que se une la ausencia de datos históricos sobre actuaciones realizadas en el pasado.   | presencia de estructuras biológicas vinculadas a la película de oxalato  |   |
| Whewellita y Weddellita | Bouzas Abad et al. (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España | Coloraciones artificiales derivadas de antiguos tratamientos protectivos de tipo orgánico  | Los análisis de estas pátinas sólo detectan oxalatos de calcio y tierras, sin poder llegar a determinar la sustancia orgánica de partida.  | Artificial  |
| Whewellita y Weddellita | Bruni et al. (1996)       | Fachada de la iglesia de S. Paolo Converso, Milán, Italia       | Indican que si se presume un origen químico de la pátina de oxalatos, asumiendo que los oxalatos derivan de la degradación de una sustancia orgánica, es extraño que sólo se encuentre calcita en las pátinas que tiene un sustrato calcáreo y no en todas. De hecho afirman que los tratados antiguos dicen que estas sustancias eran empleadas en mezclas con hidróxido de calcio o sulfato de calcio. En otros casos, se han encontrado trazas de calcita y yeso. Por otra parte la presencia de la capa también en rocas silíceas, destacando la de Oira donde el Ca se encontraba sobre todo en la película parece indicar que la hipótesis de un origen biológico, debido por ejemplo al ataque de los sustratos carbonáticos por el ácido oxálico producido por los líquenes, no puede explicar únicamente la formación de las capas. | Existencia de oxalatos sobre distintos tipos de roca, calcáreas y no calcáreas.<br><br>No encuentra trazas de sustancias orgánicas, pero indica que podrían estar escondidas detrás de las bandas de las sustancias inorgánicas que son más intensas (la técnica utilizada es FTIR).<br><br>Alguna de las muestras analizadas parece que se conservan bien por debajo de la capa sin mostrar señales de deterioro mecánico o ataque químico. | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva. |
| Whewellita y Weddellita | Casarino et al. (1996)    | Edificios del centro de Genova                                  | No encuentran evidencias que relacionen la presencia de oxalatos con líquenes o plantas o con un origen atmosférico por lo que dicen que cobra más importancia la  | -Presencia de oxalatos sobre superficies sin humedad y sin moho, lo que sugiere que el origen no es a causa de sustancias vegetales.   | Artificial  |

| Tipo de oxalato         | Autor                 | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina                                      |
|-------------------------|-----------------------|---|--|--|--|
|                         |                       |   | <p>hipótesis de que los <b>oxalatos son consecuencia de los efectos de sustancias proteicas utilizada por los antiguos constructores</b> como la caseína.</p> <p>El oxalato se podría haber formado como consecuencia de la aplicación de tratamientos en cuya composición habría materia orgánica. Desde el punto de vista químico el proceso de transformación de las sustancias proteicas se concluye con la formación de ácido oxálico que reaccionando con el sustrato calcáreo genera oxalato de calcio:</p> $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>El hecho de que encuentren oxalatos tanto en las fachadas pintadas como en las no pintadas indican que puede ser explicado por la práctica común de añadir leche a la pintura de cal.</p> | <p>-Fuentes históricas que citan la utilización de sustancias proteicas animales como la caseína, leche o clara de huevo que eran usadas con diversas funciones en la tecnología de la construcción del pasado.</p> <p>-Sólo encuentran oxalatos en determinados estratos, por lo que descartan los agentes atmosférico ya que si estos fueran la causa los oxalatos deberían estar en todos los estratos o por lo menos de manera uniforme del exterior al interior.</p> <p>Existencia de oxalato tanto en las fachadas pintadas como en las no pintadas.</p> |  |
| Whewellita y weddellita | Chiari et al. (1996a) | <p>Pinturas murales: Capilla Sixtina y otras. Ciudad del Vaticano.</p> <p>-Capilla Sixtina (Juicio final). Repintados posteriores, ejecutados en tempera y en fresco, y en la pintura del cielo original</p> <p>-Pintura "historias de Moisés" de Botticelli y en las pinturas de Beato Angelico de la Capilla Niccolina</p> <p>Pintura mural medieval (s. XII) Abadía de Novalesa (Susa) que había permanecido oculta durante siglos. Italia</p> | Indican que el resultado de sus análisis demuestra que la existencia de oxalatos en pinturas murales es más común de lo que se pensaba. En las pinturas a la ténpera la utilización de un aglutinante, frecuentemente una proteína debería favorecer la formación de oxalato de calcio por algún mecanismo de oxidación (proceso microbiológico). En realidad dicen que la técnica pictórica es difícil de establecer y que siempre cabe la posibilidad de que la superficie de un "fresco"  | Situadas en el interior del edificio. No hay trazas de actividad de líquenes o de algas.   | No queda bien definido. Sin conclusión definitiva. |

| Tipo de oxalato         | Autor                   | Monumento                      | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina   |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|---|---|
|                         |                         |                                | <p>haya sido tratada con algún fijativo proteínico o a base de goma. Señalan que el hecho de que sean pinturas murales expuestas a un ambiente interno limita el número de hipótesis relativas a la formación de oxalatos. Por ejemplo la ausencia de actividad de líquenes y de algas. Consideran las siguientes opciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Una sustancia orgánica preferiblemente una proteína o una goma que formaba parte de la pintura original o que fue aplicada en el tratamiento de conservación y posteriormente se oxidó por un proceso químico o bioquímico.</li> <li>-El monóxido de carbono presente en el aire como contaminante reaccionó con el carbonato de calcio en la superficie de la pintura.</li> <li>-Un particulado rico en oxalato de calcio se depositó en la superficie (el oxalato está formado bien por la oxidación de la materia orgánica o por una reacción entre el monóxido de carbono y el carbonato de calcio de las partículas sólidas del aire).</li> </ul> <p>Indican que no es posible para ellos decir en el estadio de investigación en el que se encuentran cuál de estas hipótesis podría ser la verdadera.</p> | <p>La reacción entre el monóxido de carbono y el carbonato cálcico, tal y como los autores indican, está apoyada por un trabajo (Golodets, 1983) en el que iones adsorbidos de oxalato aparecen como intermediarios en la reacción catalítica de oxidación del monóxido de carbono.</p> |   |
| Whewellita y weddellita | Burrigato et al. (1996) | Templo "Rotondo", Roma, Italia | <p>Las costras negras están formadas principalmente por yeso y contienen pocos o ningún oxalato y de contenerlos es preferiblemente en la forma de weddellita antes que en la de whewellita.</p> <p>Tiene dos teorías sobre su origen:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Algún proceso de oxidación</li> </ol>   |   | <p>No queda bien definido.<br/>Sin conclusión definitiva.</p> |

| Tipo de oxalato | Autor | Monumento | Origen OXALATOS  | Evidencias | Origen pátina |
|-----------------|-------|-----------|--|------------|---------------|
|                 |       |           | <p>(químico o biológico) producido en presencia de iones Ca.</p> <p>2. La progresiva deposición de materiales con contenido en materia orgánica, la oxidación (biológica o química) de parte de esos materiales y la repetición continuada de ciclos de humedad-sequedad sobre la superficie de la piedra dando lugar a más materiales solubles y a la progresiva separación en bandas de los materiales menos solubles de los más solubles por un proceso similar la cromatográfico (el material menos soluble debería separarse como el más cercano al sustrato).</p> <p>Saben que la weddellita se encuentra en las partículas de material de muchos ambientes. Se podría así incluir en la materia orgánica inicialmente depositada mezclado con partículas inorgánicas. Otra fuente de ácido oxálico podría ser la posible reacción del monóxido de carbono con el carbonato de calcio (indica que se consulte la contribución de Chiari en ese mismo congreso) produciéndose ésta en el aire o en la superficie de la piedra. Apuntan que independientemente del proceso de formación del ácido oxálico piensan que la formación de la capa siempre requeriría o bien la transformación del material inicial aplicado como una película o la separación en bandas causado por un proceso largo de repetición del humedecimiento.</p> |            |               |



| Tipo de oxalato         | Autor                 | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina                  |
|-------------------------|-----------------------|---|--|--|--------------------------------|
| Whewellita y weddellita | Camaiti et al. (1996) | Aplican distintos tratamientos elaborados por ellos en base a diversas fuentes. | La degradación del aceite de linaza daría lugar a algo de oxalato cálcico por lo que podría ser uno de los productos utilizados en la aplicación de las pátinas. El hecho de que este producto estuviera disponible en el pasado y sus conocidas cualidades como ligante y dispersante unido a su bajo coste hacen esta sustancia apropiada para el uso en grandes superficies. Añaden que con esto no quieren negar que otras sustancias puedan sufrir las mismas transformaciones y que necesiten tiempo para producirse. Indican también que al tener una difusión tan grande es necesario que sen muchas las sustancias capaces de dar lugar a la formación de oxalatos. | El tratamiento que da lugar a algo de oxalato de calcio es el realizado con aceite de linaza y expuesto a la intemperie durante dos años.  | Artificial (creadas por ellos) |
| Whewellita y weddellita | Colombo et al. (1996) | Ca'Granda (Universidad de Milán, s. XVII). Antiguo hospital. Milán, Italia      | El ión oxalato se podría originar de:<br>-Una fuerte externa de ácido oxálico.<br><br>-La transformación química/foto-química de un producto orgánico (aceite, cera, etc.) aplicado en el material cerámico como tratamientos de acabado o de conservación.<br><br>-La transformación bioquímica de los productos mencionados. Indican que estas hipótesis las evaluarán después de realizar más investigaciones analíticas con la intención de averiguar si hay presencia de algún producto orgánico y la distribución de los distintos tratamientos en la fachada.   | -La presencia de oxalatos está estrictamente correlacionada con los tratamientos aplicados en los ladrillos y en las superficies de terracota.<br><br>-El oxalato se presenta casi siempre como weddellita con excepción de las muestras de uno de los grupos.<br><br>-Los oxalatos detectados en el cuerpo de la cerámica proceden de la superficie de las muestras, los oxalatos solubles migran a través de la porosidad del material y rara vez precipitan como oxalato de calcio. | Artificial                     |

| Tipo de oxalato         | Autor                        | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|------------------------------|--|---|--|---------------|
|                         |                              |  | Consideran que no es probable que el ión Ca proviniera del sustrato ya que la cerámica está realizada con una arcilla no calcárea, pero que éste puede provenir de los compuestos inorgánicos (calcita o yeso) empleados en los tratamientos de superficie.   |  |               |
| Whewellita y weddellita | Fassina et al. (1996)        | -Fachada iglesia S. Zulian, Venecia, Italia<br>-Iglesia de la Madonna dell'Orto, Venecia, Italia<br>-Iglesia Santa Maria del Giglio, Venecia, Italia   | -Indican que en la iglesia S. Zulian el oxalato de calcio se formó probablemente cuando se construyó la iglesia porque el arquitecto que la construyó es el mismo que habla del uso de un tratamiento aplicado sobre esculturas de piedra.<br><br>-El mármol en las hornacinas, de la iglesia Santa Maria del Giglio, cubierto por la capa naranja presenta un buen estado de conservación debido probablemente a <b>la película de oxalato derivada de la transformación de un tratamiento orgánico.</b> | El arquitecto de la obra Jacopo de Monte San Savino, conocido como Sansovino, en el manuscrito llamado "Marciana" habla del uso de un barniz que contiene sandáraca*, nuez, aceite de incienso y si era deseado alumbre $KAl(SO_4)_2$ para proteger las esculturas de piedra sin pintar.<br><br>* resina extraída del enebro y otras coníferas | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Garcia-Valles et al. (1996a) | -Catedral de Tarragona, España<br>-Seo de Urgel, Lérida, España<br>-Monasterio de San Cugat, Barcelona, España<br>-Castillo de Montgri, Italia<br>-Iglesia de Randazzo, Italia<br>-Torre de Pisa, Italia | Indican que en condiciones naturales se ha descrito la presencia de oxalatos en los travertinos en relación con la presencia de hongos pero que el oxalato de calcio formado estaba en forma metaestable y se transformaba rápidamente a calcita. También señalan que es conocido que los microorganismos son capaces de precipitar oxalato de calcio.  | En la capa externa donde encuentran sobre todo pequeños cristales de calcita y alguno de dolomita y oxalato de calcio hay presencia de bacterias asociadas a los cristales.  | Natural       |

| Tipo de oxalato  | Autor                   | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina  |
|--|-------------------------|--|---|---|----------------|
| Whewellita y weddellita (Hablan de oxalatos en general pero en sus muestras sólo hayan whewellita) | Kouzeli y Tolias (1996) | -Templo Olympian Zeus, Ceramicos (dipylon), y la Iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>-Sitio arqueológico de Delphi (columna de la “Stoa” de los atenienses), Delphi, Grecia.   | Probablemente la presencia de oxalatos puede estar relacionada con las condiciones a que están expuestos.   | Los oxalatos se encuentran sólo en las muestras de las áreas bastante húmedas y oscuras.  | Natural        |
| Whewellita y weddellita (Hablan de oxalatos en general pero en sus muestras sólo hayan whewellita) | Kouzeli et al. (1996)   | -Templo de Zeus Olímpico, la Iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>Sitio arqueológico de Delphi (columna de la “Stoa” de los atenienses), Delphi, Grecia<br><br>-Comparados con monumentos de la Acrópolis (Partenón y “Propylae”), Atenas, Grecia | -En el pasado los oxalatos debieron de estar junto con el fósforo y han debido de ser parcialmente descompuestos (o transformados), probablemente debido a la acción de la luz ultravioleta.<br>-Los oxalatos han debido de ser eliminados parcialmente por la acción de la lluvia ácida. Sin embargo, indican que en las muestras de monumentos localizados en el campo no se puede sostener esta hipótesis.<br>-Las capas que contienen fósforo se comportarían como un sustrato favoreciendo el desarrollo de factores biológicos, que son los responsables de la formación de los oxalatos (al menos en las zonas húmedas y oscuras).<br>-Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los intentos de reproducción indican que no hay un tratamiento que de lugar a la formación de oxalatos excepto la aplicación directa de ácido oxálico y que no hay ninguno que de lugar a la formación de los dos componentes whewellita e hidroxiapatito. Y que es posible que los oxalatos existentes se hayan transformado en carbonato | -Las capas de fósforo rara vez contienen oxalatos.<br>-Las muestras que contienen whewellita no difieren significativamente de las capas que no la tienen.<br><br>-Las capas que contienen oxalato aparecen en las zonas húmedas y oscuras.<br><br>-Realizan varias mezclas para ver si dan lugar a la formación de oxalatos:<br>1. Caseína o fosfato de calcio con soluciones de silicato de sodio.<br>2. Agua de trigo (con cal y sin cal), con cola a base de almidón (con cal y sin cal).<br>3. Tratamiento con soluciones de ácido oxálico.<br>4. Estudio de la estabilidad del oxalato de calcio a la radiación ultravioleta.<br><br>El único estudio que da lugar a la formación de oxalatos es la aplicación directa de las soluciones de ácido oxálico.<br>En cuanto al estudio de luz ultravioleta llegan a la conclusión de que es posible la transformación del oxalato monohidrato | No queda claro |

| Tipo de oxalato         | Autor                  | Monumento                   | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------|--|---|---------------|
|                         |                        |                             | cálcico por la acción de la luz ultravioleta pero que no pueden excluir la formación ocasional de oxalatos que son parcialmente o totalmente transformados según las condiciones a las que están expuestos.  | (whewellita) en carbonato cálcico.  |               |
| Whewellita y weddellita | Melucco Vaccaro (1996) | Revisión de otros trabajos. | Indica que la hipótesis de un origen natural debido a la actividad de líquenes parece la menos convincente. En cuanto al origen artificial tras hacer una revisión histórica, teniendo en cuenta tratados antiguos, indica que sustancias como el aceite, la albúmina, la yema de huevo, el yeso y la cola parecen más propios de materiales decorativos más refinados y complejos mientras que la cola de animal y la cola con puzolana parece más apropiada para el uso en paramentos monumentales. Por lo tanto dice que es normal que algunos experimentos de laboratorio no hayan dado lugar la formación de oxalato cálcico ya que no se han utilizado compuestos históricamente acertados o al menos verosímiles. Si como se ha visto los indicios señalan a la cola, como ligante, junto con la cal, siendo probablemente cola de piel (por ser práctica y económica) es probable que la caseína y el colágeno animal podrían ser las sustancias que dieran lugar tras su degradación a la formación de oxalato, por lo que señala que no es útil experimentar con por ejemplo albúmina y óxido de calcio. | -Existen datos científicos de varios autores que han demostrado la falta de correlación de los líquenes con los contaminantes modernos.<br>-Indica que es conocida la acción devastadora de los líquenes en su tipo de clima y faltan pruebas de que se produzcan formaciones uniformes y no desfigurantes. Indican que por ejemplo en el estudio de Torraca (1989) en el que se aprecia que los líquenes producen oxalato por la actividad de metabolización del carbonato, éste sólo se encuentra en las hifas mientras que en superficie hay calcita secundaria. Añaden que la precipitación de oxalatos a partir de cultivos de hongos en un bloque de mármol (Chiari et al., 1989) no prueba el origen del estrato en discusión ya que el aspecto de superficie que el compuesto adquiere es muy alterado, el color es marrón fuerte y la superficie tiene una consistencia granular y blanquecina. Además las hifas dejan marcas en el mármol. Indican que Favali et al. (1989) ven una separación neta entre el estrato y el mármol también en la zona de reacción lo que contradice uno de los argumentos de Del Monte y Sabbioni (1987). | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                          | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina             |
|-------------------------|--------------------------------|---|--|--|---------------------------|
| Whewellita y weddellita | Pavía Santamaría et al. (1996) | -Iglesia de San Esteban, Abalos (La Rioja), España<br>-Monasterio Nuestra Señora de la Piedad, Casalarreina (La Rioja), España<br>-Iglesia de San Bartolomé, Logroño, España  | Aunque la pátina muestra características de un origen artificial indican que es posible que algunos de los oxalatos de las fachadas con orientación norte puedan tener un origen orgánico.   |  | Artificial                |
| Whewellita y weddellita | Polesello y Toniolo (1996)     | -Pinturas de Foppa en la capilla Portinari (Iglesia S. Eustorgio, Milán) 1468, restauradas en 1993.<br>-Pinturas del siglo XIV del Oratorio de S. Stefano (Lentate sul Seveso, Milán) XIV, último cuarto del siglo, Italia. | El ambiente básico de los enlucidos pintados al fresco junto con las condiciones micro-climáticas de la superficie (alta humedad y baja temperatura) determina la cristalización del oxalato de calcio como weddellita. La ausencia de una película de oxalato sobre la superficie de las muestras es debido a las características porosimétricas del enlucido (porosidad abierta total alrededor del 25%) completamente diferentes a las de una piedra. Si el oxalato se hubiera formado en la superficie su presencia en el interior debería ser debida a la migración del ión oxalato libre. Esta opción se puede desestimar porque la solubilidad del oxalato de calcio en el pH típico del enlucido es de tres órdenes de magnitud menor que la del yeso en las mismas condiciones. En su opinión el oxalato de calcio se ha tenido que formar "in situ" por un precursor que ha penetrado en el enlucido. El precursor del oxalato de calcio en los casos examinados sólo puede ser la goma arábica. Indican que es conocida la posible transformación de polisacáridos en el ión oxalato y que esta ocurre en | -El oxalato de calcio (weddellita) se encuentra distribuido sobre toda la superficie de los dos frescos pero no se encuentra en forma de película.<br>-Se encuentra hasta una profundidad de 2 mm.<br>-Se recupera goma arábica en los dos casos.<br>-La cera de abeja sólo se recupera en uno de ellos y fue probablemente aplicada como un fijativo en el siglo XIX.<br>-No existe biodeterioro sobre las superficies.<br>-Los resultados preliminares del programa de monitorización de particulado llevados a cabo en el Oratorio de S. Stefano muestran que no se recupera ácido oxálico de la atmósfera. | No existe pátina como tal |

| Tipo de oxalato         | Autor                   | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|-------------------------|---|--|---|---------------|
|                         |                         |   | <p>muchos procesos industriales. Por otra parte la goma arábica, extraída de las Acacias, contiene trazas de peroxidasa una encima válida para la catálisis de los procesos oxidativos de la goma.</p> <p>En cuanto a la cera de abeja indican que es un producto muy estable que no puede oxidarse fácilmente y por lo tanto no lo consideran como material precursor de la formación del ión oxalato.</p> <p>Para ambas pinturas no se puede conectar el origen del oxalato de calcio con procesos de biodeterioro ya que este tipo de deterioro no se encuentra sobre las superficies examinadas.</p>   |   |               |
| Whewellita y weddellita | Quaresima et al. (1996) | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Portada de la Basílica de S.M. Maggiore di Collemaggio, L'Àquila, Italia</li> <li>-Portal de la iglesia de St. Cesidio, Trasacco, Italia</li> <li>-Portal de la iglesia de S.M. Maggiore, Guardagrele, Italia</li> <li>-Pared de casa particular, Civitella Alfedena, Italia</li> <li>-Iglesia principal de San Pio delle Camere, Italia</li> <li>-Arco de entrada a la villa de Castel del Monte, Italia</li> <li>-Fachada lateral de la iglesia principal de Calascio, Italia</li> <li>-Fachada cubierta con hollín en Castelvecchio Calvisio, Italia</li> <li>-Fachada situada en frente de la anterior, Castelvecchio Calvisio, Italia</li> <li>-La única pared negra de la villa de Carapelle, Italia</li> </ul> | <p>Señalan que la presencia de oxalatos no está relacionada con un ambiente particular o factor climático y que es más importante la edad del edificio. El trabajo de Scarsella (1993) muestra una evidencia de que la distribución de las pátinas no es aleatoria sino que es debida a criterios específicos elegidos en el momento de la construcción.</p> <p>Señalan que para dilucidar el origen hay que tener en cuenta materiales fáciles de encontrar y que no sean caros como por ejemplo el hollín. Realizan unos análisis de infrarrojos al hollín aplicado, y los comparan con los resultados obtenidos de la aplicación de aceite de linaza. Apuntan que las bandas observables son similares con la</p> | <p>Heterogeneidad de las pátinas en cuanto a su localización (altura, superficie de exposición).</p> <p>En Santo Stefano di Sessanio (Scarsella, 1993) se establecen en base al tamaño de las rocas extraídas y de las herramientas dos tipos de sillería. Sólo en aquellas que datan de los siglos XV y XVI encuentra pátinas de oxalatos.</p> | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                      | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|----------------------------|--|---|---|---------------|
|                         |                            | -Pared de casa particular de Barisciano, Italia  | excepción de las relativas al grupo carbonílico. Indican que las cadenas alifáticas pueden sufrir un proceso de oxidación que de lugar a la formación de ácido oxálico responsable de la formación de whewellita y weddellita.  |   |               |
| Whewellita y weddellita | Salvadori y Realini (1996) | -Puente de la Madonna dell'Orto<br>-Iglesia de la Madonna dell'Orto<br>-Edificio Cannaregio 3552<br>-Hospital Fatebenefratelli<br>-Iglesia S. Alvise<br>-Cabeza del pozo del Campo dei Mori<br>-Fondamenta dell'Abbazia<br>-Escuela S. Maria in Valverde<br>-Hospital de SS. Giovanni e Paolo<br>-Edificio Cannaregio 3538<br>-Edificio Cannaregio 3540<br>Todos los monumentos y edificios son de Venecia, Italia | De las pátina estudiadas en este trabajo afirman que están causadas por depósitos de orina animal. Se formarían por tanto por la deposición frecuente de sustancias que forman parte de la composición de la orina animal: ácido oxálico, fosfatos y nitratos. Así las sustancias reaccionarían con la piedra formando nuevos compuestos como los oxalatos de calcio y apatito. Los hongos probablemente tendrían un papel adicional en la producción de ácido oxálico. Añaden que es sabido de la capacidad de los hongos de producir oxalato cálcico y que además la presencia de agentes alcalinos neutralizantes como el carbonato de calcio y los fosfatos de calcio o de sodio ayuda a maximizar la producción de oxalato. En este caso la presencia de "pits" no se podría relacionar directamente con la presencia de líquenes ya que considerando la localización y la morfología de las muestras estudiadas, éstas serían incompatibles con la hipótesis de los líquenes. Por otra parte indican que, en dos de los casos estudiados, otros | -Aparecen sólo hasta cierta altura desde el suelo (60 cm), especialmente en las esquinas pero también en superficies verticales más grandes.<br>-No están presentes donde se han aplicado algunos detergentes o productos químicos de forma regular, al igual que en zonas privadas o en las puertas de entrada a tiendas (donde se usa muy frecuentemente lejía)<br>-Presencia de hongos negros.<br>-Presencia de "pits" | Natural       |

| Tipo de oxalato         | Autor                       | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina        |
|-------------------------|-----------------------------|--|---|--|----------------------|
|                         |                             |  | autores han encontrado película de oxalatos en zonas más elevadas del edificio por lo que deben considerar que en el mismo edificio pueden coexistir películas de oxalato con diferentes orígenes e incluso otras pátinas coloreadas.   |  |                      |
| Whewellita y weddellita | Blázquez et al. (1997)      | Seo de Urgel, Lérida, España   | Biomineralización.  | Se encuentran en las fisuras asociados a las hifas de hongos hyphomycetes. | Natural              |
| Whewellita y weddellita | García-Vallès et al. (1997) | Catedral de Tarragona, España  | Su formación podría estar relacionada con ácidos orgánicos secretados por la actividad metabólica del biofilm del que se describe su posible formación en el anexo 3a.  |  | Natural              |
| Whewellita y weddellita | Martín-Gil et al. (1999)    | Realizan una discusión sobre el origen de las pátinas teniendo en cuenta el desarrollo de una pasta endurecedora de fosfato, utilizada para reconstruir huesos, y las investigaciones relativas a la presencia de fosfatos de calcio y oxalatos de calcio en los cálculos urinarios. Además de las investigaciones de otros autores que han encontrado la presencia de fosfato de calcio en pátinas. | En su opinión el ácido glutámico es el único producto de la hidrólisis de la caseína que podría ser el precursor del oxalato de calcio, pero su transformación a través de $\alpha$ -ceto- $\gamma$ -hidroxi glutamato y ácido glyoxílico a oxalato de calcio es muy difícil. Son más probables como precursores la glicina y la hidroxipropilina del colágeno de la cola de animal o la serina de la yema de huevo. En todos los casos las transformaciones sólo son probables a través de enzimas u otros productos de los microorganismos. La presencia de bajos niveles de hidroxipropilina, por ejemplo en Silos, no es para ellos una mala evidencia, sino que es señal de que la transformación a oxalato ha sido cuantitativa. Por lo tanto señala que la cola de animal, más que otros ligantes, sería apropiada para la formación de oxalato de calcio. |  | Natural y artificial |



| Tipo de oxalato         | Autor                           | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|---------------------------------|--|---|---|---------------|
|                         |                                 |  | Apuntan que, independientemente de la presencia o ausencia de aglutinantes y pigmentos, el catabolismo de los agentes atmosféricos a través de microorganismos puede producir oxalato como producto principal.                                    |   |               |
| Whewellita y weddellita | Alessandrini et al. (2000)      | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia | Tratamientos orgánicos de conservación aplicados en el pasado que, probablemente, tras su exposición a las condiciones climáticas del exterior se han mineralizado y actualmente constituyen películas difusas de oxalatos.                       |   | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Cariati et al. (2000)           | Trabajo experimental                                     | El oxalato de calcio podría ser el producto de la oxidación de sustancias orgánicas.  | Obtienen una superficie de mármol parcialmente cubierta por una capa de oxalatos whewellita y weddellita a partir de glucosa, goma arábica, melaza, albúmina de huevo, yema de huevo, leche de vaca sin pasteurizar y aceite de linaza tras haberlos sometido a un proceso de oxidación bien por la radiación ultravioleta de $H_2O_2$ , o por la irradiación ultravioleta de ozono ( $O_3$ ). Señalan que incluso con la presencia del radical hidroxilo como oxidante es más fácil oxidar carbohidratos que proteínas y aceites. En el caso de oxidación con $O_3$ sólo se forma weddellita mientras que con $H_2O_2$ se forman los dos whewellita y weddellita sin un criterio aparente. |               |
| Whewellita y weddellita | Previde Massara y Perego (2000) | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano                | Indican que, de las dos teorías que existen, natural versus artificial, la artificial, parece la más pausable de acuerdo con los datos experimentales obtenidos por ellos, y que los oxalatos son probablemente el producto de una transformación | La hipótesis de que la calcita deriva de la cal usada en el enlucido y no en el substrato pétreo en sí deriva de la ausencia de calcita en la pátina y la falta de deterioro en el travertino donde la pátina está todavía intacta  | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor  | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|--|--|---|--|---------------|
|                         |  |  | sucedida a lo largo del tiempo de un enlucido formado por un ligante orgánico, cal y pigmentos inorgánicos (silicatos/óxidos). A partir de esto presentan un diagrama en el que exponen que la calcita de la cal y el ácido oxálico del componente orgánico darían lugar al oxalato de calcio.  |  |               |
| Whewellita y weddellita | Zagari et al. (2000)   | Torre de Loches (Touraine) Francia                       | Origen a partir de la actividad de líquenes.  | -Observan una correlación entre la distribución de la weddellita y la colonización por líquenes.<br>-El oxalato de calcio estaba estrictamente relacionado con la colonización por líquenes. Las muestras en las que se encontraba el líquen <i>Dirina massiliensis</i> mostraban mayor proporción de oxalato de calcio. | Natural       |
| Whewellita y weddellita | Alessandrini et al. (2002)<br>Resumen en<br>Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia | La variedad de capas en las que se encuentra el oxalato les hace pensar que la hipótesis más probable sea que la superficie fue tratada con materia orgánica oxidable que podría haber mineralizado en la forma presente de las películas. Indican que los aspectos diferentes observados derivan tanto de la naturaleza del tratamiento como de la diferente exposición a la alteración ambiental. | En cuanto a la materia orgánica dicen encontrar hidrocarburos relacionados con la polución y de forma puntual restos de cola animal y cera, además de Paraloid B72.  | Artificial    |
| Whewellita y weddellita | Casoli y Palla (2002)  | Baptisterio de Parma, Italia                             | Los altos niveles de ramificación de aminoácidos indican que la actividad microbiana podría contribuir a la formación y modificación del material orgánico produciendo pátinas de oxalato cálcico. Encuentran que las posibles fuentes de los aminoácidos dependiendo de las muestras   | Análisis de materia orgánica presente en las pátinas de oxalatos por medio de cromatografía de gases (GC-MS).  | Natural       |

| Tipo de oxalato  | Autor                       | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina  |
|--|-----------------------------|---|--|---|--|
|  |                             |   | podrían ser proteínas del huevo, de la leche y de colas animales.  |   |  |
| Whewellita y weddellita  | Garcia-Valles et al. (2002) | Cantera de Belevi (Efeso, Turquía)                                | De la pátina que contiene principalmente calcita y un poco de weddellita afirman que está formada por la actividad de organismos como líquenes, algas unicelulares y bacterias. Indican que el proceso de micritización promovido por las bacterias y algas comienza en el contacto entre el mármol y los organismos generando calcita y oxalato de calcio. Añaden que los oxalatos de calcio se producen por actividad orgánica tal como ya ha sido descrito por otros autores. | Fábricas de reemplazamiento neomórfico.   | Natural  |
| Whewellita y weddellita  | Krumbein (2003)             | Mármol de Carrara incubado con bacterias y levadura negra.        | La intervención de hongos podría ser la causante de la formación de la pátina y no únicamente las bacterias o las algas como apuntan otros autores.  | -Indican que la pátina anaranjada que aparece se parece en el color a la pátina microestromatolítica de muchos monumentos mediterráneos.<br>-Observan en SEM un biofilm grueso y cristales de whewellita y weddellita que dicen son producto del metabolismo microbiano.<br>-Indican que los pigmentos extraídos de <i>Giberella intricans</i> son los mismos que se extraen de las muestras de piedra, esta correspondencia lleva a la conclusión de que la pátina anaranjada de la roca es producto de la actividad microbiana. | Natural  |
| Whewellita y weddellita (Aunque habla de oxalatos en general en sus muestras sólo haya weddellita) | Monte (2003)                | Cultivo sobre mármol de la cepa de hongos <i>Sporotrichum</i> sp. | La detección de oxalato en los especímenes de mármol donde se ha cultivado la cepa de hongos <i>Sporotrichum</i> sp., muestra que la actividad metabólica de los microorganismos puede causar la formación de la pátina en los   | Indica que todas las hipótesis sobre el origen de las pátinas se han basado en deducciones pero que en trabajos previos suyos si ha habido demostraciones de que el origen biológico de las pátinas es posible. A estas evidencias añade  | Natural (aunque en parte puede haber intervención antrópica) |

| Tipo de oxalato | Autor | Monumento | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-----------------|-------|-----------|--|--|---------------|
|                 |       |           | <p>monumentos.</p> <p>En base a esto concluye que el proceso de formación de la pátina podría haber sido:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Las sustancias orgánicas aplicadas en la piedra en el pasado se transforman en oxalatos debido al metabolismo de los hongos. Estos cambios no pueden atribuirse sólo a reacciones químicas sin que intervengan organismos vivos porque bajo condiciones ambientales reales las sustancias orgánicas reaccionan principalmente por medio de reacciones enzimáticas.</li> <li>2. Los oxalatos encontrados en los artefactos pueden deber su origen a particulado atmosférico presente en la atmósfera. También, en este caso las reacciones de las sustancias orgánicas que dan lugar a la formación de oxalato se desarrollan a través de la actividad enzimática de los hongos.</li> <li>3. La formación de oxalatos puede estar conectada con el crecimiento de los líquenes ya que los hongos, componentes de la simbiosis de los líquenes, producen ácido oxálico. Pero añade que sería erróneo atribuir todas las formaciones de pátina a los líquenes porque la mayoría de las pátinas se encuentran donde el crecimiento de los líquenes es imposible.</li> </ol> <p>Dice que todas estas consideraciones indican la variedad de</p> | <p>la conseguida en este trabajo en el que a partir de la actividad metabólica de hongos se desarrolla una película de oxalatos sobre mármoles donde se ha cultivado una cepa de hongos. Menciona varias de las teorías existentes y señala que la teoría que propone que los oxalatos son producto de la actividad metabólica de los líquenes epilíticos, líquenes que posteriormente desaparecieron por el aumento de la contaminación, fue refutada cuando los oxalatos de calcio se encontraron también en ambientes internos donde el crecimiento de líquenes no era posible. Sobre la posibilidad de la aplicación de algún tipo de aceite extraído de plantas ricas en oxalatos indican que no tienen en cuenta que existen oxalatos en rocas en las que no ha habido ningún tipo de tratamiento.</p> |               |

| Tipo de oxalato         | Autor                           | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina  |
|-------------------------|---------------------------------|--|---|---|--|
|                         |                                 |  | situaciones en que se detectan oxalatos. Su formación está determinada por un gran número de condiciones que tienen en común únicamente el hecho de que tuvo lugar la acción enzimática de los hongos. Señala además que no todos los hongos son capaces de formar ácido oxálico pero que la extendida presencia del oxalato en los monumentos lleva a la conclusión de que los hongos deben jugar un papel más grande de lo que se ha reconocido hasta ese momento en los procesos de cambio de las rocas.                 |   |  |
| Whewellita y weddellita | Alvarez de Buergo et al. (2004) | Monasterio de Uclés, Cuenca, España                              | La presencia de oxalatos cálcicos se justificaría por haber añadido a la pátina compuestos orgánicos de naturaleza proteica. Muy posiblemente productos lácteos o derivados. No descartan que estos oxalatos tengan también un origen biológico derivado de la actividad metabólica de los líquenes.  | Sobre los compuestos de naturaleza proteica citan a un trabajo previo.  | Artificial   |
| Whewellita y weddellita | Monte (2004)                    | Cultivo sobre mármol de la cepa de hongos <i>Aspergillus sp.</i> | La detección de oxalato en los especímenes de mármol donde se ha cultivado la cepa de hongos <i>Aspergillus sp.</i> , confirma los datos de experimentos previos y añade que el factor común de la formación de oxalatos es su presencia en viejos cultivos<br>Da una interpretación general:<br>1. Se podría establecer una posible relación entre la presencia de oxalatos y aplicaciones previas de sustancias orgánicas en la piedra. Este material orgánico sería transformado en oxalatos por los hongos. Dice que es | Indica que todas las hipótesis sobre el origen de las pátinas se han basado en deducciones. Señala que autores que realizaron experimentos (Camaiti et al., 1996) observaron la presencia de oxalatos en especímenes tratados con aceite de linaza pero que a pesar de no haber sido realizados estos experimentos en condiciones asépticas descartan la actividad microbiológica y lo relacionan con transformaciones químicas espontáneas. Sobre la generación de oxalatos bajo condiciones de radiación inducidas indica que | Natural (aunque en parte puede haber intervención antrópica) |

| Tipo de oxalato         | Autor                  | Monumento  | Origen OXALATOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|-------------------------|------------------------|--|---|--|---------------|
|                         |                        |  | <p>menos plausible atribuirlo a reacciones químicas espontáneas ya que es conocido que bajo condiciones reales las sustancias orgánicas reaccionan principalmente de forma enzimática.</p> <p>2. También sería correcto correlacionar los oxalatos con las sustancias presentes en el particulado atmosférico ya sea su origen natural o de de la quema de combustibles. En este caso indica que los oxalatos también se formarían por la actividad microbiológica.</p> <p>3. No existe duda de que los líquenes pueden ser una de las formas de la formación de oxalatos ya que al estar formados por una simbiosis el hongo que la forma es capaz de segregar ácido oxálico.</p> <p>Todas estas situaciones pueden explicar el enorme y variable número de situaciones en que se pueden encontrar oxalatos. Su formación se puede obtener bajo distintas condiciones con el factor común de ser llevada a cabo por la actividad metabólica.</p> | <p>estas condiciones no se pueden comparar con condiciones reales incluso asumiendo una acumulación con el tiempo de productos oxidativos y de radiación por lo que no pueden asumirse como la causa de la formación de oxalatos.</p> <p>Indica que en trabajos previos suyos sí ha habido demostraciones de que el origen biológico de las pátinas es posible. A estas evidencias añade la conseguida en este trabajo donde detecta oxalato de calcio en piezas de mármol donde se ha cultivado un hongo (<i>Aspergillus</i> sp.) previamente aislado de la iglesia "Della Trinità" en Anguillara Sabazia (Roma).</p> |               |
| Whewellita y weddellita | Rampazzi et al. (2004) | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Iglesia de San Pierino (Pisa, Italia)</li> <li>-Iglesia de San Frediano (Pisa, Italia)</li> <li>-Iglesia de "San Michele in Foro" (Lucca, Italia)</li> <li>-Iglesia de San Frediano (Lucca, Italia)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-En común en las iglesias de Lucca y Pisa:</li> <li>Uso de tratamientos conservativos basados en mezclas de leche y cal.</li> <li>-Iglesias de Lucca:</li> <li>Origen químico de las películas de oxalato debido a la ausencia de biofilms, de colonias de microorganismos, a la presencia de apatito y de materia orgánica.</li> <li>Indican que la presencia de apatito</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-En común:</li> <li>No se encuentra presencia de colonias microorganismos ni de biopelículas. Existencia de materia orgánica</li> <li>-Iglesias de Lucca:</li> <li>En las zonas donde no se ha encontrado películas de oxalato los fosfatos sólo estaban presentes en trazas. Identifican cera de parafina y lípidos de origen animal como la</li> </ul>  | Artificial    |

| Tipo de oxalato         | Autor                        | Monumento   | Origen OXALATOS  | Evidencias   | Origen pátina        |
|-------------------------|------------------------------|---|--|--|----------------------|
|                         |                              |   | <p>se podría atribuir a la presencia de tratamientos de conservación basados en huevo o caseína, sin embargo, las interferencias ocurridas en los análisis no permitieron confirmarlo.</p> <p>Señalan que la parafina y los lípidos se pudieron añadir posteriormente para aumentar la hidrorrepelencia.</p> <p>-En las iglesias de Pisa:<br/>Origen químico derivado de la degradación oxidativa de un tratamiento de conservación a base de huevo.</p> | <p>materia orgánica presente pero no se pudieron evaluar por las interferencias que ocurrieron en el análisis.</p> <p>-Iglesias de Pisa: el análisis de la materia orgánica revela la presencia de protectivos a base de huevo. Tendencia similar entre el contenido de la proteína y el contenido de ácido oxálico.</p> |                      |
| Whewellita y weddellita | Realini et al. (2005)        | Certosa de Pavia (Italia)   | Posible tratamiento orgánico que ha sido casi completamente mineralizado dando lugar a la película de oxalato.   | Resultados obtenidos con FT-IR y GC-MS en los que se detecta materia orgánica.   | Artificial           |
| Whewellita y weddellita | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechteum (Atenas, Grecia)      | <p>Apoyan la hipótesis “química” (transformación de materia orgánica, procedente de tratamientos previos).</p> <p>Los oxalatos de calcio pueden proceder de la transformación de sustancias orgánicas que hubieran sido aplicadas en el Partenón con propósitos estéticos y protectivos.</p>   | Ausencia de actividad biológica y aspecto del recubrimiento suave que recubre de forma homogénea el mármol. Cuando el origen es biológico el contacto entre la pátina y el sustrato es gradual y se produce una interconexión de las dos superficies.  | Artificial           |
| Whewellita y weddellita | Martín-Gil et al. (2005)     | Catedral de Salisbury (Porche Oeste), Reino Unido   | No especifican el origen de los oxalatos como tal, aunque sí indican que no se encuentran restos de microorganismos, lo que, señalan, está en concordancia con la poca cantidad de oxalatos.   | No encuentran restos de microorganismos.   | Artificial           |
| Whewellita y weddellita | Pavía y Caro (2006)          | -Casa histórica, Valladolid, España<br>-Iglesia de San Bartolomé Logroño, La Rioja, España<br>-Iglesia de Abalos, La Rioja, | Distinguen tres tipos de películas cada una con un origen diferente, una de ellas está compuesta de calcita producto del deterioro en  | Las películas de oxalato orgánico presentan un contacto irregular y penetrativo con el sustrato, un mayor contenido orgánico y de  | Natural y artificial |

| Tipo de oxalato         | Autor                      | Monumento  | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------|----------------------------|--|--|---|---------------|
|                         |                            | <p>España</p> <p>-Monasterio de La Piedad, Casalarreina, La Rioja, España</p> <p>-Castillo Athlumney, Condado de Meath, Irlanda</p> <p>-"St John's Priory", Condado de Meath, Irlanda</p> <p>-Catedral de "St Peter &amp; Paul", Condado de Meath, Irlanda</p> | <p>cantera, otra es una película de oxalato con origen biogénico (monumentos irlandeses rurales), y otra compuesta de oxalato y yeso de origen antrópico y que han estudiado en los monumentos españoles caracterizados. Indican, por lo tanto, que el origen del oxalato podría ser tanto biológico como originado por el hombre. El origen del oxalato podría ser tanto biológico como originado por el hombre.</p> <p>Las pátinas originadas por el hombre fueron probablemente realizadas mezclando ligantes inorgánicos como cal y yeso con aglomerantes orgánicos como leche y clara de huevo, que han sido históricamente aplicados en los acabados de mampostería.</p> <p>La naturaleza de las pátinas de Irlanda parece ser de origen biológico por lo que creen razonable concluir que el oxalato de las mismas también lo es.</p> | <p>agua y un tapiz de cristales de oxalato delgados y prismáticos con los que hay entremezclados cristales del sustrato. Esta característica junto con la ausencia de calcita recristalizada y la existencia de un contacto penetrativo e irregular con la piedra subyacente indica la existencia de actividad biológica. También lo confirma la elevada cantidad de agua y de materia orgánica que se pierde por ignición.</p> <p>Las antrópicas se caracterizan por ser capas uniformes, lineares que presentan fracturas y estrías que contienen yeso y oxalato así como elementos que se encuentran típicamente en la leche y la clara de huevo. Sin embargo las de origen Hablan del origen del yeso y de la calcita, ambos artificiales, pero no del oxalato en sí.</p> |               |
| Whewellita y weddellita | Campos-Suñol et al. (2008) | <p>-Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España</p> <p>-Iglesia de San Isidoro. Úbeda, Jaén, España</p>  | <p>El oxalato de calcio detectado sería el resultado de la degradación de algún ligante orgánico de naturaleza todavía desconocida en un ambiente rico en Ca.</p> <p>-De las pátinas situadas en áreas protegidas bajas y húmedas (no en elementos ornamentales) indican que se encuentra siempre asociado junto con los oxalatos, lo que podría explicarse por la aplicación de un tratamiento diferente en sillares ya alterados. Pero añaden que también consideran la hipótesis de un origen biológico en</p>  | <p>-Presencia escasa de líquenes y hongos.</p> <p>-Oxalato: la alta fluorescencia de los resultados obtenidos con Raman podría ser atribuida a trazas de degradación y a productos de la oxidación resultantes de la alteración de ligantes proteicos.</p> <p>-No encontraron pátinas similares en la piedra localizada en las canteras (actualmente cerradas).</p>   | Artificial    |



| Tipo de oxalato     | Autor  | Monumento           | Origen OXALATOS  | Evidencias  | Origen pátina                |
|---------------------|--|---------------------|--|---|------------------------------|
|                     |  |                     | <p>estas pátinas porque no se espera que estos elementos protectivos aparezcan en morteros y elementos soportantes.</p> <p>Además detectan trazas de líquenes en estas áreas protegidas.</p> <p>A pesar de considerar la hipótesis biológica para este último tipo de pátinas apuntan que se necesita un estudio más detallado de los minerales y el análisis de los componentes orgánicos para confirmar la hipótesis.</p>  |   |                              |
| Oxalatos (genérico) | Pintura mural iglesia de Agios Sozomenos, Galata, Chipre | Nevin et al. (2008) | <p>Señalan que el origen de los oxalatos es desconocido pero que hay varias hipótesis relacionadas con la degradación de los ligantes (proteínas u otros materiales orgánicos) al ataque de ácido oxálico producido por líquenes en carbonatos.</p> <p>Además señalan que los aminoácidos también han sido asociados con la presencia de oxalatos, poniendo en consideración la relación entre los materiales orgánicos y la formación de oxalatos.</p> <p>Sobre el oxalato de Cu indica que es raro pero que si se han señalado casos de su formación inducida por líquenes debido al ataque de ácido oxálico sobre minerales del tipo sulfato de cobre. También se han descrito como un producto de la corrosión del bronce. Señala que en su caso el origen de los oxalatos y el mecanismo de su formación no están claros.</p> | Ligante de las pinturas identificado por cromatografía de gases como caseína. | Se trata de pinturas murales |

| Tipo de oxalato         | Autor                  | Monumento   | Origen OXALATOS   | Evidencias  | Origen pátina               |
|-------------------------|------------------------|---|---|---|-----------------------------|
| Whewellita y weddellita | Ruggeri (2008)         | Fuente Gaia de Siena, Italia  | Interpretan las capas como el resultado de un proceso de mineralización de tratamientos antiguos protectivos o decorativos. Además consideran que la primera capa (whewellita) podría representar una primera aplicación y la segunda capa (weddellita) una aplicación posterior.   | -Uniformidad y continuidad de las capas.<br>-Grosor de las capas (5-80 $\mu\text{m}$ ).<br>-Presencia de partículas de ocre.  | Artificial                  |
| Whewellita y weddellita | Calia et al. (2011)    | -Catedral de Altamura, Bari, Italia.<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò e Cataldo, Lecce, Italia | La degradación del ligante podría haber dado lugar a la presencia de los oxalatos (cita a otros autores). En una de las muestras de la iglesia de Santa Elisabetta (la de la fachada) y en las de la iglesia de Santi Nicolò e Cataldo no tienen ninguna evidencia de que los oxalatos provengan de la degradación de un componente orgánico.   | Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante.   | Artificial y sin determinar |
| Whewellita y weddellita | Giamello et al. (2011) | -Palacio Binducci, Siena, Italia<br>-Palacio Calusi-Giannini, Siena, Italia<br>-Ayuntamiento, Siena, Italia   | Describen dos tipos de películas de oxalatos:<br><br>-Primer tipo: encontrada generalmente sólo en los elementos ornamentales<br><br>-El segundo tipo, consistente únicamente en whewellita, está siempre presente en la superficie de la fachada y se superpone al primer tipo y a las juntas de los ladrillos. Indican que también procede de una intervención estética derivada de un tratamiento transparente con aceite de linaza. | Son similares a las pátinas estudiadas con anterioridad en el ayuntamiento y en los palacios Rettore y Rinnovati de Siena.<br><br>-Primer tipo: la naturaleza de las cargas, el color, la homogeneidad y el hecho de que se encuentren de forma única la proporción carga-matriz en una fachada, así como la constante presencia de elementos arquitectónicos homólogos en una misma fachada revela que se trata de una intervención estética.<br>-Segundo tipo: es muy parecida al tipo de película encontrada en la serpentinita del ayuntamiento y de la catedral, donde había referencias del uso del aceite de linaza (Droghini et al. 2009) | Artificial                  |



## **ANEXO III.c**

**Recopilación de las hipótesis sobre el origen de los principales elementos químicos de las pátinas estudiadas por diversos autores, así como las evidencias utilizadas para plantear o sostener la hipótesis**



**Recopilación de las hipótesis sobre el origen de los principales elementos químicos de las pátinas estudiadas por diversos autores, así de como las evidencias utilizadas para plantear o sostener estas hipótesis.** Nota aclaratoria: No se incluyen las conclusiones obtenidos como resultado del estudio realizado para la presente tesis. En la columna de monumento a veces se refieren piezas arqueológicas u otro tipo de artefacto.

| Elemento  | Autor                        | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias  | Origen pátina   |
|---|------------------------------|---|---|---|---|
| Aluminio  | Alessandrini et al. (1988)   | Cartuja de Pavia, Italia  | El Al en forma de $Al_2O_3$ puede ser un sustitutivo en la mezcla fosfática.  | Cita a Ransome (1856) y su patente sobre un producto de conservación en el que a veces se pueden emplear fosfatos. Esta patente se puede consultar en el apéndice de (Guidobaldi et al., 1984). Pero indican que en los archivos no han encontrado referencias de la aplicación de estos productos. | Artificial  |
| Aluminio  | Lazzarini y Salvadori (1989) | Catedral de S. Zeno (Verona, Italia) e iglesia de S. Zeno (Verona, Italia)                                    | Relacionado con la presencia de feldespatos traídos por el viento y que quedan eventualmente embebidos en la pátina.  |   | Artificial  |
| Aluminio (junto con Si, Fe, Mg, Na, K, Mn y Ti) | Del Monte (1991)             | Columna de Trajano (Roma, Italia)   | Presencia de partículas de polvo.   |   | Natural   |
| Aluminio (junto con Si y Ca)                    | Fassina (1994)               | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia)   | La presencia de Ca, Al, y Si puede atribuirse además de al oxalato a un residuo de tratamiento a base de silicatos o fluorosilicatos.   |   | Artificial  |
| Aluminio (junto con Si)                         | Fassina (1995)               | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia)   | La presencia de Ca, Al, y Si puede atribuirse a un residuo de tratamiento a base de silicatos o fluorosilicatos.  |   | Artificial  |
| Aluminio (junto con Si, K y Fe)                 | Navarro-Gascón et al. (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España   | Tierras empleadas para dar color.   |   | Artificial  |
| Aluminio (junto con Si, y P)                    | Amadori y Amadori (1996)     | Palacio Ducal, Portada de la iglesia de S. Agostino y Portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro, Italia | De la presencia de Si, P y Al dicen que otros autores lo atribuyen a tratamientos de silicificación, a tratamientos con caseína o con mezclas fosfáticas y de alúmina usadas a finales del siglo XIX. | Citan a otros autores.  | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva. |

| Elemento  | Autor                       | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias                                       | Origen pátina    |
|---|-----------------------------|---|---|--|------------------|
| Aluminio (junto con Si, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) | Chiari (1996)               | -Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C.<br>Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)   | La costra de la roca de Cavour se formó por el paso del agua que caía desde lo alto llevando consigo sustancias orgánicas diluidas. Estas sustancias procedían del suelo, humus y plantas vivas que han estado presentes allí durante siglos. La cantidad de elementos que se encuentran (Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) indican que no es sorprendente dada la génesis de la costra.                         |  | Natural          |
| Aluminio (junto con Si, K y Fe)                   | Kouzeli y Tolias (1996)     | -Templo Olympian Zeus, Ceramicos (dipylon), y la Iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>-Sitio arqueológico de Delphi (columna de la Stoa de los atenienses), Delphi, Grecia   | Procedente de los depósitos de aluminosilicatos precipitados del polvo atmosférico.   |  | Natural          |
| Aluminio (junto con Si, K y Fe)                   | Kouzeli et al. (1996)       | -Templo Olympian Zeus, la Iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>Sitio arqueológico de Delphi (columna de la Stoa de los atenienses), Delphi, Grecia<br><br>-Comparados con monumentos de la Acrópolis (Partenón y Propylae), Atenas, Grecia | Debido a depósitos de aluminosilicatos responsables del color.  |  | No lo deja claro |
| Aluminio (junto con Si)                           | García-Vallès et al. (1997) | Catedral de Tarragona, España   | Las altas concentraciones de Al y Si pueden estar relacionadas con polvo atmosférico atrapado. La presencia en forma de trazas de Sn, Ba, Sr y Pb, indican que puede asociarse a la polución urbana. Indican que el Fe de dos de las muestras es Fe <sup>3+</sup> de una fase amorfa lo que les sugiere que debe estar asociado a la materia orgánica observada dentro de la pátina y no a una fase cristalina. | Presencia en forma de trazas de Sn, Ba, Sr y Pb. | Natural          |

| Elemento                            | Autor                           | Monumento  | Origen ELEMENTOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|---|---------------|
| Aluminio (junto con Si, y Fe)       | Previde Massara y Perego (2000) | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano  | Pigmentos utilizados en la elaboración del enlucido posteriormente transformado en pátina de oxalato.  | Composición parecida a pigmentos de tierras y ladrillos (en este caso utilizados en la fachada).  | Artificial    |
| Aluminio (junto con Si, K, Ca y Fe) | Polikreti y Maniatis (2003)     | “Stoa” este del Propylaea (Acrópolis), Atenas, Grecia  | Los minerales de la arcilla con óxidos de Fe son los responsables del color de la pátina.  | Las proporciones de los análisis EDX revelan la existencia de K, Ca, Al, y Si procedente de minerales de la arcilla, además del Fe incluido en estos que proporcionaría el color a la pátina. Aunque consideran que el color inicial debería de ser blanco como las partes blancas compuestas de fosfato cálcico (luego la deposición de las arcillas lo cambiaría). No encuentran trazas de melamina tras hacer los análisis adecuados. El descenso gradual de la presencia de minerales de la arcilla hacia el interior de la capa de fosfatos indica que provienen de depósitos ambientales que son absorbidos subsecuentemente por la capa de fosfatos. | Artificial    |
| Aluminio (junto con Si y K)         | Maravelaki-Kalaitzaki (2005)    | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechthum (Atenas, Grecia)                       | En las pátinas del Partenón el Al junto con Si y K pueden proceder del polvo.  |   | Artificial    |
| Aluminio (junto con Si, Mg, K y Fe) | Benzzi et al. (2008)            | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos   | Si, Mg, Al y K indican la presencia de arcillas (uso de pigmentos de tierra) mientras que el Fe lo asocian con óxidos de Fe.   |   | Artificial    |
| Aluminio (junto con Si y Fe)        | Calia et al. (2008)             | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio, Melpignano, Italia | Su correlación sugiere la presencia de Fe contenido en aluminosilicatos que pueden ser ocos o formar parte de polvo atmosférico. En la discusión indican, que es bastante posible, de los alumino- | En la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo detectan Si, Al y Fe con patrones similares. Presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo.  | Artificial    |



| Elemento                     | Autor                      | Monumento  | Origen ELEMENTOS   | Evidencias  | Origen pátina               |
|------------------------------|----------------------------|--|--|---|-----------------------------|
|                              |                            |  | silicatos presentes en las pátinas de las tres iglesias provengan de la deposición de polvo atmosférico, pero que la presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo sugieren que se debieron utilizar diferentes medios orgánicos durante la aplicación de uno o varios tratamientos. Teniendo en cuenta esto deducen que es probable que también se pueda atribuir la presencia de aluminosilicatos a la utilización de un ocre como pigmento, para reducir el brillo o lustrar la superficie. |   |                             |
| Aluminio (junto con Si y Fe) | Campos-Suñol et al. (2008) | -Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España<br>-Iglesia de San Isidoro. Úbeda, Jaén, España   | Al y Si indican la presencia de minerales de la arcilla. El Fe lo atribuyen a la presencia de minerales de la arcilla y óxidos de Fe aunque también puede aparecer como particulado atmosférico junto con Br, Zr y Pb  |   | Artificial                  |
| Aluminio (junto con Si y Fe) | Calia et al. (2011)        | -Catedral de Altamura, Bari, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo, Lecce, Italia | Debido a presencia de minerales de la arcilla. El origen de estos puede ser de pigmentos añadidos o de polvo atmosférico. Confirman que se trata de pigmentos añadidos cuando hay presencia de oxalatos. Si no existe esta evidencia, como en el caso de la muestra de la iglesia de Santi Nicolò y Cataldo y de la muestra de la fachada de la iglesia de San Giorgio en Melpignano no aventuran la procedencia.  | Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante. Han podido determinar la presencia de restos de material proteínico del que pudieran haberse transformado los oxalatos. | Artificial y sin determinar |

| Elemento  | Autor                        | Monumento  | Origen ELEMENTOS  | Evidencias            | Origen pátina   |
|---|------------------------------|--|---|-----------------------|---|
| Aluminio  | Parra Crego (2011)           | -Iglesia de Montesión, Palma de Mallorca, España<br>-Catedral de Mallorca, Palma de Mallorca, España<br>-Palacio de la Almudaina, Palma de Mallorca, España<br>-Fachada del Convento de Sta. Teresa, Palma de Mallorca, España | En la catedral indica que el Al puede proceder tanto de las arcillas como de alumbres.  |                       | Artificial  |
| Silicio (junto con Al, Fe, Mg, Na, K, Mn y Ti)  | Del Monte (1991)             | Columna de Trajano (Roma, Italia)  | Presencia de partículas de polvo.   |                       | Natural   |
| Silicio (junto con Al y Ca)                     | Fassina (1994)               | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia)  | La presencia de Ca, Al, y Si puede atribuirse además de al oxalato a un residuo de tratamiento a base de silicatos o fluorosilicatos.   |                       | Artificial  |
| Silicio (junto con Al)                          | Fassina (1995)               | Madonna dell'Orto (Venecia, Italia)  | La presencia de Ca, Al, y Si puede atribuirse a un residuo de tratamiento a base de silicatos o fluorosilicatos. Reacción entre el carbonato de calcio y el tratamiento.  |                       | Artificial  |
| Silicio (junto con Al, K y Fe)                  | Navarro-Gascón et. al (1996) | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España  | Tierras empleadas para dar color.   |                       | Artificial  |
| Silicio (junto con Al, y P)                     | Amadori y Amadori (1996)     | Palacio Ducal, Portada de la iglesia de S. Agostino y Portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro, Italia  | Dicen que otros autores atribuyen la presencia de Si, P y Al lo atribuyen a tratamientos de silicificación, a tratamientos con caseína o con mezclas fosfáticas y de alúmina usadas a finales del siglo XIX.                                  | Citan a otros autores | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva. |
| Silicio (junto con O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) | Chiari (1996)                | -Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C.<br>Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)  | La costra de la roca de Cavour se formó por el paso del agua que caía desde lo alto llevando consigo sustancias orgánicas diluidas. Estas sustancias procedían del suelo, humus y plantas vivas presentes allí durante siglos. Indican que la |                       | Natural   |

| Elemento                       | Autor   | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina    |
|--------------------------------|---|---|---|--|------------------|
|                                |   |   | cantidad de elementos que se encuentran (Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) no es sorprendente dada la génesis de la costra.  |  |                  |
| Silicio (junto con Al, K y Fe) | Kouzeli y Tolias (1996)   | -Templo de Zeus Olímpico, Ceramicos (Dipylon), y la iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>-Sitio arqueológico de Delphi (columna de la "Stoa" de los atenienses), Delphi, Grecia  | Procedente de los depósitos de aluminosilicatos precipitados del polvo atmosférico.   |  | Natural          |
| Silicio (junto con Al, K y Fe) | Kouzeli et al. (1996)   | -Templo de Zeus Olímpico, iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>Sitio arqueológico de Delphi (columna de la "Stoa" de los atenienses), Delphi, Grecia<br>-Comparados con monumentos de la Acrópolis (Partenón y Propylae), Atenas, Grecia | Debido a depósitos de aluminosilicatos responsables del color.  |  | No lo deja claro |
| Silicio (junto con Al)         | Garcia-Vallès et al. (1997)   | Catedral de Tarragona, España   | Las altas concentraciones de Al y Si pueden estar relacionadas con polvo atmosférico atrapado.  |  | Natural          |
| Silicio (junto con Al, y Fe)   | Previde Massara y Perego (2000)                                     | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano   | Pigmentos utilizados en la elaboración del enlucido posteriormente transformado en pátina de oxalato.   | Composición parecida a pigmentos de tierras y ladrillos (en este caso utilizados en la fachada). | Artificial       |
| Silicio                        | Alessandrini et al. (2000). Resumen de Alessandrini et al. (2002)   | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia  | Misma explicación para el Si que para los silicatos. Los silicatos serían los constituyentes de un tratamiento pasado pero el cuarzo de las películas marrones amarillentas lo describen como partículas depositadas debido al polvo atmosférico. |  | Artificial       |
| Silicio                        | Alessandrini et al. (2002). Extendido de Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia  | El Si lo identifican con un posible tratamiento basado en silicatos. Relacionan el cuarzo de la capa marrón amarillenta, junto con óxidos de Fe y partículas de carbono, con la deposición atmosférica.   |  | Artificial       |

| Elemento                           | Autor                        | Monumento  | Origen ELEMENTOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|------------------------------------|------------------------------|--|--|--|---------------|
| Silicio (junto con Al, K, Ca y Fe) | Polikreti y Maniatis (2003)  | "Stoa" este del Propylaea (Acrópolis), Atenas, Grecia  | Los minerales de la arcilla con óxidos de Fe son los responsables del color de la pátina.  | <p>Las proporciones de los análisis EDX revelan la existencia de K, Ca, Al, y Si procedente de minerales de la arcilla, además del Fe incluido en estos que proporcionaría el color a la pátina. Aunque consideran que el color inicial debería de ser blanco como las partes blancas compuestas de fosfato cálcico (luego la deposición de las arcillas lo cambiaría).</p> <p>No encuentran trazas de melamina tras hacer los análisis adecuados.</p> <p>El descenso gradual de la presencia de minerales de la arcilla hacia el interior de la capa de fosfatos indica que provienen de depósitos ambientales que son absorbidos subsecuentemente por la capa de fosfatos.</p> | Artificial    |
| Silicio (junto con Al, K, Fe y P)  | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | <p>-Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)</p> <p>-Paredes del Erechtem (Atenas, Grecia)</p> | <p>Las pátinas del Partenón es posible que se deban a la transformación de tratamientos pasados ricos en Si, Fe y P.</p> <p>-Al, Si y K pueden proceder del polvo. Aunque el Si encontrado en profundidad lo atribuyen a la aplicación de un tratamiento hidrofugante.</p> | <p>El Si no está presente solo en la pátina sino también rodeando los cristales de calcita del mármol del sustrato (hasta una profundidad de 300 µm) por lo que indican que no es razonable asumir que procede de depósitos de polvo atmosférico.</p> <p>Este Si encontrado en profundidad lo atribuyen a la aplicación de un tratamiento hidrofugante.</p> <p>Apuntan que documentos de archivo parecen confirmar esta teoría.</p>  | Artificial    |
| Silicio (junto con Al, Mg, K y Fe) | Benzzi et al. (2008)         | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos   | Si, Mg, Al y K indican la presencia de arcillas (uso de pigmentos de tierra) mientras que el Fe lo asocian con óxidos de Fe.   |  | Artificial    |

| Elemento                    | Autor                      | Monumento  | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina               |
|-----------------------------|----------------------------|--|---|--|-----------------------------|
| Silicio (junto con Al y Fe) | Calia et al. (2008)        | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio, Melpignano, Italia   | Indican la presencia de Fe contenido en aluminosilicatos, que pueden ser ocre, o formar parte de polvo atmosférico. En la discusión apuntan, que es bastante posible, que los aluminosilicatos presentes en las pátinas de las tres iglesias provengan de la deposición de polvo atmosférico, pero que la presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo sugieren que se debieron utilizar diferentes medios orgánicos durante la aplicación de uno o varios tratamientos. Teniendo en cuenta esto deducen que es probable que también se pueda atribuir la presencia de aluminosilicatos a la utilización de un ocre como pigmento, para reducir el brillo o lustrar la superficie. | En la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo detectan Si, Al y Fe con patrones similares. Presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo.   | Artificial                  |
| Silicio (junto con Al y Fe) | Campos-Suñol et al. (2008) | -Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España<br>-Iglesia de San Isidoro. Úbeda, Jaén, España   | Al y Si indican la presencia de minerales de la arcilla. El Fe lo atribuyen a la presencia de minerales de la arcilla y óxidos de Fe aunque también puede aparecer como particulado atmosférico junto con Br, Zr y Pb.  |  | Artificial                  |
| Silicio (junto con Al y Fe) | Calia et al. (2011)        | -Catedral de Altamura, Bari, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo, Lecce, Italia | Debido a presencia de minerales de la arcilla. El origen puede ser de pigmentos añadidos o de polvo atmosférico. Confirman que se trata de pigmentos añadidos cuando hay presencia de oxalatos. Si no existe esta evidencia como en el caso de la muestra de la iglesia de Santi Nicolò y Cataldo y de la muestra   | Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante. Han podido determinar la presencia de restos de material proteínico del que pudieran haberse transformado los oxalatos | Artificial y sin determinar |

| Elemento              | Autor                        | Monumento  | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|-----------------------|------------------------------|--|---|--|---------------|
|                       |                              |  | de la fachada de la iglesia de San Giorgio en Melpignano no aventuran la procedencia  |  |               |
| Silicio (junto con K) | García de Miguel (2011)      | -Iglesia de Santa María, Aranda de Duero, Burgos, España                                     | Tratamiento de silicatización o de silicato potásico aplicado posteriormente a la pátina  |  | Artificial    |
| Fósforo               | Alessandrini et al. (1988)   | Cartuja de Pavia, Italia   | El fósforo presente no en cantidad muy elevada puede derivar de una mezcla fosfática aplicada antes que la de sílice. Cuando todavía estaba fresca se aplicó la de sílice de manera que no se pueden distinguir.  | Cita a Amoroso y Fassina (1983) y a Ransome, F (1856) y su patente sobre un producto de conservación en el que a veces se pueden emplear fosfatos. Esta patente se puede consultar en el apéndice de Guidobaldi et al., 1984). Pero indican que en los archivos no han encontrado referencias de la aplicación de estos productos. | Artificial    |
| Fósforo               | Kouzel et al. (1989)         | Partenón, Atenas, Grecia   | Relacionado con el uso de algún material que contuviese P (por ejemplo, leche, cola de hueso, etc.)   | Distribución uniforme del P.   | Artificial    |
| Fósforo               | Lazzarini y Salvadori (1989) | -Catedral de S. Zeno e Iglesia de S. Zeno, Verona, Italia<br><br>-Arco de Tito, Roma, Italia | La presencia de P y weddellita les sugiere que se trata de un tratamiento a base de caseinato de calcio.<br><br>Vinculan su origen a un tratamiento protector antiguo e indican que sirve para demostrar que no todas las pátinas contienen oxalatos. La alta cantidad de fósforo, creen que podría ser explicada por la acumulación de este elemento debido a la presencia de algas. | Resultados de SEM y microscopía óptica.  | Artificial    |
| Fósforo               | Fassina (1994, 1995)         | Madonna dell'Orto, Venecia, Italia   | No relacionado con la pátina de oxalatos pero sí con otros recubrimientos. Debido a residuos orgánicos de animales.   | Presencia de numerosos nidos en la zona donde se encuentra (detrás de una estatua).  | Artificial    |

| Elemento   | Autor   | Monumento  | Origen ELEMENTOS   | Evidencias  | Origen pátina   |
|--|---|--|--|---|---|
| Fósforo  | Fassina (1995)  | Pilares Acritanos, Venecia, Italia   | Relacionado con un tratamiento a base de silicatos.  | Los tratamientos descritos por Ransome (1856) describen los siguientes pasos:<br>-Aplicación de fosfato de calcio.<br>-Aplicación de solución de barita.<br>-Aplicación de silicato alcalino.   | Artificial  |
| Fósforo  | Amadori y Amadori (1996)  | Palacio Ducal, Portada de la iglesia de S. Agostino y Portada de la iglesia de S. Francesco de Pesaro, Italia  | Otros autores atribuyen la presencia de Si, P y Al a tratamientos de silicificación, a tratamientos con caseína o con mezclas fosfáticas y de alúmina usadas a finales del siglo XIX.  | Citan a otros autores.  | Natural y/o artificial.<br>Sin conclusión definitiva. |
| Fósforo (junto con Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al y S) | Chiari (1996)   | -Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C. Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas) | La costra de la roca de Cavour se formó por el paso del agua que caía desde lo alto llevando consigo sustancias orgánicas diluidas. Estas sustancias procedían del suelo, humus y plantas vivas que presentes allí durante siglos. La cantidad de elementos que se encuentran (Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) indican que no es sorprendente dada la génesis de la costra. |   | Natural   |
| Fósforo  | Alessandrini et al. (2000). Resumen de Alessandrini et al. (2002)   | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | Indican que el origen del P está en controversia y señalan que aunque se encuentra asociado a películas de oxalato también es el componente de algunos pigmentos negros y podría por lo tanto haber sido aplicado intencionadamente.   |   | Artificial  |
| Fósforo  | Alessandrini et al. (2002). Extendido de Alessandrini et al. (2000) | Procuraduría Vieja, Plaza de San Marcos, Venecia, Italia   | La determinación del origen del fósforo unido a la presencia de oxalatos dicen que todavía es controvertida e indican varias teorías, la primera es que podría estar relacionado con la presencia de pigmentos como el "ivory black" (negro marfil) o el negro de huesos añadidos  | En cuanto a la materia orgánica dice encontrar hidrocarburos relacionados con la polución y de forma puntual restos de cola animal y cera, además de Paraloid B72.<br><br>Comparando las cantidades de P del estudio con las de otros | Artificial  |

| Elemento | Autor | Monumento | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina |
|----------|-------|-----------|---|--|---------------|
|          |       |           | <p>intencionadamente a compuestos orgánicos usados como ligantes o como tratamientos conservativos, la segunda sería la de estar relacionado con la presencia de fosfatos encontrados, como mencionan diversos autores, en asociación con los oxalatos. También puede ser debida su presencia a la existencia de residuos accidentales de excrementos de palomas que contienen fluorapatito o a residuos de algunos tratamientos orgánicos a base de caseína o de yema de huevo.</p> <p>Apuntan que comparando las cantidades de P con las de otros estudios de capas que contenían negro de huesos la cantidad de P es mucho menor, por lo que su origen se debería adscribir al medio ligante o tener un origen externo. Por eso señalan que si se añadió, por razones estéticas, un pigmento en la mezcla del tratamiento, lo más probable es que fuera negro de carbón de origen vegetal. Añaden que los restos de cola animal y de cera que encontraron en el estudio podrían indicar que estos fueron el ligante del negro de carbón.</p> <p>Esto permite generar una hipótesis para explicar el origen de las capas negras. Las superficies, donde se han encontrado, principalmente columnas y capiteles fueron probablemente sustituidas y luego tratadas con un tratamiento</p> | estudios de capas que contenían negro de huesos la cantidad de P es mucho menor. |               |



| Elemento | Autor                                    | Monumento                               | Origen ELEMENTOS  | Evidencias                                     | Origen pátina |
|----------|--|---|---|--|---------------|
|          |  |   | orgánico protectorio cargado con pequeñas cantidades de negro de carbón para entonar los nuevos elementos. El color negro profundo observable en la actualidad podría haber sido intensificado por la adhesión de partículas carbonosas.  |  |               |
| Fósforo  | Alvarez de Buergo et al. (2000, 2002)    | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España | No explican los fosfatos de calcio como tal, pero sobre el alto contenido en P plantean varias hipótesis de otros autores, y en Alvarez De Buergo et al. (2002) indican que la hipótesis que lo relaciona con algas no la tienen en cuenta ya que no se han encontrado trazas de actividad orgánica.<br>Señalan que el uso de leche podría explicar la presencia de P y S (la lactoalbúmina es rica en S y la caseína es una de las fosfoproteínas de la leche), sin embargo, parte del contenido en S podría ser también explicado por la presencia de cristales de yeso tanto en la parte externa de la pátina como en el interior de pequeñas fisuras. | No se encuentran trazas de actividad orgánica. | Artificial    |
| Fósforo  | Alvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España | Indican que el P forma parte del fosfato cálcico identificado. Sobre su origen enumeran las teorías de varios autores y señalan que de ellas la presencia de algas con contenido en P no se puede tener en cuenta porque no hay trazas de actividad orgánica, y de la teoría de que sea debido a la acumulación de excrementos de palomas señalan que tampoco es posible, ya que se trata de  | -Ausencia de actividad o trazas biológicas     | Artificial    |

| Elemento | Autor                       | Monumento   | Origen ELEMENTOS   | Evidencias   | Origen pátina |
|----------|-----------------------------|---|--|--|---------------|
|          |                             |   | paredes verticales. Añaden que cuando la caseína se quema en el laboratorio produce un 1% de fosfato de calcio como residuo y que el uso de leche (cabra, oveja o vaca) podría justificar la presencia de S y P en la pátina, ya que la lactoalbúmina es rica en S y la caseína es una de las fosfoproteínas de la leche.  |  |               |
| Fósforo  | Moropoulou et al. (2003)    | Monasterio de San Francisco, Quito, Ecuador           | Indican que existen dos teorías, la de origen antropogénico y la de origen biológico y que la presencia de P es muy común en calizas, granitos y basaltos expuestos en ambientes urbanos y rurales y ha sido adscrita a procesos biológicos.   | Cita a otros autores.  | Natural       |
| Fósforo  | Polikreti y Maniatis (2003) | “Stoa” este del Propylaea (Acrópolis), Atenas, Grecia | El fósforo lo relacionan con el hidroxiapatito detectado con DRX. Sugieren que la pátina deriva de una capa artificial aplicada deliberadamente en la superficie del mármol por razones estéticas y protectivas cuando el mármol ya se había alterado. Sugieren posibles colas preparadas por el hombre.<br><br>Piensan que de acuerdo con otros autores se pudieron utilizar huesos de animal pulverizados y diluidos en un solvente apropiado. El colágeno contenido en los huesos podría haber actuado como adhesivo.<br><br>En las conclusiones señala que la leche, el huevo o huesos de animal pulverizados son posibles constituyentes de la receta original. | La morfología, grosor y homogeneidad de la capa fosfática al igual que su inesperada suavidad son indicativos de una capa artificial aplicada deliberadamente en la superficie del mármol. No encuentran organismos vivos por lo que no pueden apoyar la hipótesis de un mecanismo metasomático o una biomineralización. | Artificial    |

| Elemento | Autor                        | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina        |
|----------|------------------------------|---|---|--|----------------------|
| Fósforo  | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-paredes del Erechtheum (Atenas, Grecia)   | El P está relacionado con la detección de hidroxiapatito (el hidroxiapatito pueden proceder de la transformación de sustancias orgánicas que hubieran sido aplicadas en el Partenón con propósitos estéticos y protectivos).<br>En las pátinas del <b>Partenón</b> es posible que se deban a la transformación de tratamientos pasados ricos en Si, Fe y P.<br>-Atribuyen la presencia de Fe, P y S (y su distribución) al posible uso de tratamientos pasados ricos en P y S como la leche mezclada con pigmentos ocres de naturaleza férrica. | Forma de distribución (uniforme) de los mapas EDS de los elementos Fe, S y P. Desestima la posibilidad de un particulado atmosférico rico en P porque en las pátinas adyacentes a las costras negras el P sólo se encuentra en trazas. | Artificial           |
| Fósforo  | Pavía y Caro (2006)          | -Casa histórica, Valladolid, España<br>-Iglesia de San Bartolomé Logroño, La Rioja, España<br>-Iglesia de Abalos, La Rioja, España<br>-Monasterio de La Piedad, Casalarreina, La Rioja, España<br>-Castillo Athlumney, Condado de Meath, Irlanda<br>-"St John's Priory", Condado de Meath, Irlanda<br>-Catedral de "St Peter & Paul", Condado de Meath, Irlanda | En las pátinas españolas indican que la presencia de <b>P</b> , Ca, S, Fe, P, Cl y Zn es típicamente inherentes a este tipo de pátinas y que de acuerdo con Lazzarini y Salvadori (1989) leche y huevo podrían haber proporcionado la presencia de Ca, Fe, <b>P</b> , S y Cl.   |  | Natural y artificial |
| Fósforo  | Benzzi et al. (2008)         | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos  | El P no está relacionado con una fase mineral pero esta incluido con otros elementos en la mezcla lo que se materializa en la presencia de materia orgánica.  |  | Artificial           |
| Fósforo  | Calia et al. (2008)          | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio,   | Indican que hay diferentes hipótesis De ellas descartan el uso de los pigmentos negro marfil o negro de huesos por la ausencia del color negro  | En la pátina de la iglesia de S Giorgio es el contenido en P que presenta la capa inferior es alto. Los resultados de cromatografía de gases en las muestras de esta   | Artificial           |

| Elemento | Autor               | Monumento  | Origen ELEMENTOS   | Evidencias  | Origen pátina               |
|----------|---------------------|--|--|---|-----------------------------|
|          |                     | Melpignano, Italia   | característico de éstos. Sin embargo, apuntan que sólo el uso de huesos, tal y como apoyan otros autores, podría justificar el alto contenido de este elemento. Sugieren que podría ser similar al tratamiento referido por Cennino Cennini para tratar la madera, o que podría provenir de la interacción entre la pátina y el substrato subyacente. Indican que el caseinato de calcio según Lazzarini y Salvadori (1989) proporcionaría el calcio necesario para formar el oxalato, mientras que otros autores (Martín-Gil et al., 1999) estiman que el uso de cola animal, es más indicado para la pátina con oxalatos y fosfatos. | iglesia muestran como resultado la presencia de compuestos orgánicos tales como el aceite de nuez, caseína, cola animal y propóleo. Esto unido a la presencia de marcas de brochazos les hace suponer que se han aplicado tratamientos protectivos. |                             |
| Fósforo  | Calia et al. (2011) | -Catedral de Altamura, Bari, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò e Cataldo, Lecce, Italia | En la muestra de la catedral, señalan que la degradación del ligante podría haber dado lugar a los oxalatos y que de éste se podría haber dado lugar también a la gran cantidad de P contenido en la pátina. En particular podría tratarse de tratamientos a base de caseína ya que ésta es rica en P, mientras que en la muestra de la iglesia de San Giorgio en Melpignano creen que su origen podría estar relacionado con el uso de un tratamiento para endurecer la piedra (cita a Navarro-Gascón 1996), mientras que en la iglesia de Santi Nicolò y Cataldo el P forma parte de componentes originales de la roca.              | Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante.   | Artificial y sin determinar |

| Elemento  | Autor                                    | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina    |
|---|--|---|---|--|------------------|
| Potasio   | Lazzarini y Salvadori (1989)             | -Catedral de S. Zeno, Verona (Italia)<br>-Iglesia de S. Zeno (Verona, Italia)   | Feldespatos traídos por el viento y que quedan eventualmente embebido en a pátina.        |  | Artificial       |
| Potasio (junto con Si, Al, Fe, Mg, Na, Mn y Ti) | Del Monte (1991)                         | Columna de Trajano (Roma, Italia)   | Presencia de partículas de polvo.   |  | Natural          |
| Potasio (junto con Al, Si, y Fe)                | Kouzelis y Tolias (1996)                 | -Templo Zeus Olímpico, Ceramicos (Dipylon), y la iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>-Sitio arqueológico de Delphi (columna de la "Stoa" de los atenienses), Delphi, Grecia   | Procedente de los depósitos de aluminosilicatos precipitados del polvo atmosférico.       |  | Natural          |
| Potasio (junto con Al, Si y Fe)                 | Kouzelis et al. (1996)                   | -Templo Zeus Olímpico, la iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>Sitio arqueológico de Delphi (columna de la "Stoa" de los atenienses), Delphi, Grecia<br>-Comparados con monumentos de la Acrópolis (Partenón y Propylae), Atenas, Grecia | Debido a depósitos de aluminosilicatos responsables del color.                            |  | No lo deja claro |
| Potasio (junto con Al, Si y Fe)                 | Navarro-Gascón et al. (1996)             | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España   | Tierras empleadas para dar color.   |  | Artificial       |
| Potasio (junto con Na y Cl)                     | Alvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España   | Podría ser consecuencia del uso de leche animal.  | Tienen en cuenta la leche por la presencia de P y S.   | Artificial       |
| Potasio (junto con Al, K, Ca y Fe)              | Polikreti y Maniatis (2003)              | "Stoa" este del Propylaea (Acrópolis), Atenas, Grecia   | Los minerales de la arcilla con óxidos de Fe son los responsables del color de la pátina. | Las proporciones de los análisis EDX revelan la existencia de K, Ca, Al, y Si procedentes de minerales de la arcilla, además del Fe incluido en estos que proporcionaría el color a la pátina. Consideran que el color inicial debía de ser blanco como las partes blancas compuestas de fosfato cálcico pero que luego la deposición de las arcillas lo cambiaría. No encuentran trazas de melamina tras hacer los análisis adecuados. El descenso gradual de la presencia de minerales de la | Artificial       |

| Elemento  | Autor                           | Monumento  | Origen ELEMENTOS   | Evidencias  | Origen pátina |
|---|---------------------------------|--|--|---|---------------|
|   |                                 |  |  | arcilla hacia el interior de la capa de fosfatos indica que provienen de depósitos ambientales que son absorbidos subsecuentemente por la capa de fosfatos. |               |
| Potasio (junto con Al y Si)                                 | Maravelaki-Kalaitzaki (2005)    | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechtheum (Atenas, Grecia)  | En las pátinas del Partenón el K junto con Si y Al pueden proceder del polvo.  |   | Artificial    |
| Potasio (junto con Si, Mg, Al y Fe)                         | Benzzi et al. (2008)            | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos   | Si, Mg, Al y K indican la presencia de arcillas (uso de pigmentos de tierra) mientras que el Fe, óxidos de Fe.                                       |   | Artificial    |
| Potasio (junto con Si)                                      | García de Miguel (2011)         | -Iglesia de Santa María, Aranda de Duero, Burgos, España   | Tratamiento de silicización o de silicato potásico aplicado posteriormente.  |   | Artificial    |
| Pigmentos a base de hierro (pero dentro de la capa de yeso) | Guidobaldi et al. (1982 y 1984) | Arco de Tito (Roma, Italia), Arco de Séptimo Severo (Roma, Italia), Arco de Constantino (Roma, Italia), Columna de Trajano (Roma, Italia), "Colonnace" en el Foro de Nerva (Roma, Italia), Templo de Saturno (Roma, Italia), Templo de Rómulo (Roma, Italia), Relieve de Paris (colección Ludovisi) (Roma, Italia) | Polvo del terreno circundante y producto de alteración dentro de la capa de yeso descrita por los autores.   |   | Artificial    |
| Pigmentos de hierro   | Alessandrini et al. (1988)      | Certosa de Pavia, Italia   | Añadidos a la capa de sílice amorfa quizá para imitar el color de la pátina natural.   |   | Artificial    |
| Hierro (junto con Si, Al, Mg, Na, K, Mn y Ti)               | del Monte (1991)                | Columna de Trajano (Roma, Italia)  | Presencia de partículas de polvo.  |   | Natural       |
| Hierro  | Colombo et al (1996)            | Ca'Granda (Universidad de Milán, s. XVII). Antiguo hospital. Milán, Italia   | Parte del pigmento (óxido de hierro u ocre) tanto de la cerámica como de las capas rojas.  | El Fe se distribuye uniformemente en las secciones delgadas.  | Artificial    |
| Hierro (junto con Si, O, C, Ca, Mg, Al, S y P)              | Chiari (1996)                   | -Rocca di Cavour. Cavour, Piamonte, Italia. Finales del Neolítico, IV milenio a. C.<br>Pinturas rupestres (en realidad se encuentra sobre las pinturas)  | La costra de la roca de Cavour se formó por el paso del agua que caía desde lo alto llevando consigo sustancias orgánicas diluidas. Estas sustancias |   | Natural       |

| Elemento                      | Autor                                    | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina  |
|-------------------------------|--|---|---|--|----------------|
|                               |  |   | procedían del suelo, humus y plantas vivas presentes allí durante siglos. La cantidad de elementos que se encuentran (Si, O, C, Ca, Fe, Mg, Al, S y P) indican que no es sorprendente dada la génesis de la costra. |  |                |
| Hierro (junto con Al, Si y K) | Kouzeli y Tolias (1996)                  | -Templo de Zeus Olímpico, Ceramicos (Dipylon), y la Iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>-Sitio arqueológico de Delphi (columna de la "Stoa" de los atenienses), Delphi, Grecia  | Procedente de los depósitos de aluminosilicatos precipitados del polvo atmosférico.   |  | Natural        |
| Hierro (junto con Al, Si y K) | Kouzeli et al. (1996)                    | -Templo Olympian Zeus, la Iglesia de S. Teodoro, en Atenas, Grecia<br>Sitio arqueológico de Delphi (columna de la Stoa de los atenienses), Delphi, Grecia<br>-Comparados con monumentos de la Acrópolis (Partenón y Propylae), Atenas, Grecia | Debido a depósitos de aluminosilicatos responsables del color.  |  | No queda claro |
| Hierro (junto con Si, Al y K) | Navarro-Gascón et al. (1996)             | Monasterio de Santo Domingo de Silos (claustro), Burgos, España   | Tierras empleadas para dar color.   |  | Artificial     |
| Hierro                        | Garcia-Vallès et al. (1997)              | Catedral de Tarragona, España   | Indican que el Fe de dos de las muestras es $Fe^{3+}$ de una fase amorfa lo que sugiere que debe estar asociado a la materia orgánica observada dentro de la pátina y no a una fase cristalina.                     |  | Natural        |
| Hierro (junto con Si y Al)    | Previde Massara y Perego (2000)          | Fachada de San Pedro, Ciudad del Vaticano   | Pigmentos utilizados en la elaboración del enlucido posteriormente transformado en pátina de oxalato.   | Composición parecida a pigmentos de tierras y ladrillos (en este caso utilizados en la fachada). | Artificial     |
| Hierro                        | Alvarez de Buergo et al. (2000, 2002)    | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España   | El Fe lo relacionan con el uso de ocre para dar color   |  | Artificial     |
| Hierro                        | Alvarez de Buergo y Fort González (2003) | Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, España   | Atribuido a óxidos e hidróxidos de Fe contenidos en los pigmentos ocre. El Fe procede de la utilización de pigmentos de naturaleza férrica, para dar el   |  | Artificial     |

| Elemento                          | Autor                        | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias  | Origen pátina |
|-----------------------------------|------------------------------|---|---|---|---------------|
|                                   |                              |   | color (pigmentos de tierra), de diferentes tipos de silicatos y probablemente de algún material ligante a base de aceite o alguna cola añadida (la leche tiene bajo contenido en Fe). Entre los pigmentos utilizados tradicionalmente, se han empleado ocre, tierras rojas, sombras y sienas, que son ricos en óxidos e hidróxidos de Fe. |   |               |
| Hierro (junto con Si, K, Al y Ca) | Polikreti y Maniatis (2003)  | "Stoa" este del Propylaea (Acrópolis), Atenas, Grecia   | Los minerales de la arcilla con óxidos de Fe son los responsables del color de la pátina.   | Las proporciones de los análisis EDX revelan la existencia de K, Ca, Al, y Si procedente de minerales de la arcilla, además del Fe incluido en estos que proporcionaría el color a la pátina. Consideran que el color inicial debía de ser blanco como las partes blancas compuestas de fosfato cálcico pero que luego la deposición de las arcillas lo cambiaría. No encuentran trazas de melamina tras hacer los análisis adecuados. El descenso gradual de la presencia de minerales de la arcilla hacia el interior de la capa de fosfatos indica que provienen de depósitos ambientales que son absorbidos subsecuentemente por la capa de fosfatos. | Artificial    |
| Hierro                            | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechtem (Atenas, Grecia) | Atribuyen la presencia de Fe, P y S (y su distribución) al posible uso de tratamientos pasados ricos en P y S como la leche mezclada con pigmentos ocre de naturaleza férrica. El Fe está relacionado con la presencia de hematites. Hematites que, junto con cuarzo y caolinita, podrían provenir de depósitos atmosféricos.             | -Distribución uniforme de P, S y Fe en los mapas EDS<br>-El mármol pentélico no contiene suficientes impurezas de Fe que se hayan podido concentrar en la superficie por migración hacia ésta.  | Artificial    |



| Elemento                             | Autor                 | Monumento   | Origen ELEMENTOS   | Evidencias  | Origen pátina        |
|--------------------------------------|-----------------------|---|--|---|----------------------|
|                                      |                       |   | ricos o de la adición de un ocre que tuviese esos compuestos.  |   |                      |
| Hierro                               | Nardini et al. (2006) | Iglesia Santo Stefano (fachada s. XV), Venecia, Italia  | Es lo que proporciona el color.  |   | Artificial           |
| Hierro (junto con P, S, Ca, Cl y Zn) | Pavía y Caro (2006)   | -Casa histórica, Valladolid, España<br>-Iglesia de San Bartolomé Logroño, La Rioja, España<br>-Iglesia de Abalos, La Rioja, España<br>-Monasterio de La Piedad, Casalarreina, La Rioja, España<br>-Castillo Athlumney, Condado de Meath, Irlanda<br>-“St John’s Priory”, Condado de Meath, Irlanda<br>-Catedral de “St Peter & Paul”, Condado de Meath, Irlanda | En las pátinas españolas indican que la presencia de Ca, S, Fe, P, Cl y Zn es típicamente inherente a este tipo de pátinas y que de acuerdo con Lazzarini y Salvadori (1989) leche y huevo podrían haber proporcionado la presencia de Ca, Fe, P, S y Cl. Una posible fuente de Fe sería la presencia de pigmentos añadidos. Añaden que otras fuentes de Fe podrían ser los ingredientes ya mencionados (leche y huevo) o el substrato rocoso (mica con contenido en Fe u óxidos e hidróxidos de Fe contenidos en el granito, arenisca o piedra carbonática) |   | Natural y artificial |
| Hierro (junto con Al, Si, K y Mg)    | Benzzi et al. (2008)  | Puerta de Bab Agnaou, Marrakech, Marruecos  | Asocian el Fe con óxidos de Fe. En concreto con la adición de un pigmento mineral para dar color (hematites).  |   | Artificial           |
| Hierro (junto con Al y Si)           | Calia et al. (2008)   | -Iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Teresa, Lecce, Italia<br>-Iglesia de San Giorgio, Melpignano, Italia  | El Fe puede estar en aluminosilicatos que pueden ser ocreos o formar parte de polvo atmosférico. En la discusión indican, que es bastante posible, que los aluminosilicatos provengan de la deposición de polvo atmosférico, pero que la presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo, sugieren que se debieron utilizar diferentes medios orgánicos durante la aplicación de uno o varios tratamientos. Teniendo en  | En la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo detectan Si, Al y Fe con patrones similares. Presencia de biomarcadores de aceite y huevo en algunas muestras de la iglesia de Santi Niccolò e Cataldo | Artificial           |

| Elemento                   | Autor                        | Monumento   | Origen ELEMENTOS  | Evidencias   | Origen pátina               |
|----------------------------|------------------------------|---|---|--|-----------------------------|
|                            |                              |   | cuenta esto deducen que es probable que también se pueda atribuir la presencia de aluminosilicatos a la utilización de un ocre como pigmento, para reducir el brillo o lustrar la superficie.   |  |                             |
| Hierro (junto con Al y Si) | Campos-Suñol et al (2008)    | -Iglesia de San Pablo, Úbeda, Jaén, España<br>-Iglesia de San Isidoro. Úbeda, Jaén, España  | El Fe lo atribuyen a la presencia de minerales de la arcilla y óxidos de Fe aunque también puede aparecer como particulado atmosférico junto con Br, Zr y Pb.   |  | Artificial                  |
| Hierro (junto con Al y Si) | Calia et al (2011)           | -Catedral de Altamura, Bari, Italia.<br>-Iglesia de San Giorgio en Melpignano, Lecce, Italia<br>-Iglesia de Santa Elisabetta, Lecce, Italia. Rosetón y fachada<br>-Iglesia de Santi Nicolò y Cataldo, Lecce, Italia | Debido a presencia de minerales de la arcilla. El origen de estos puede ser de pigmentos añadidos o de polvo atmosférico. Confirman que se trata de pigmentos añadidos cuando hay presencia de oxalatos. Si no existe esta evidencia, como en el caso de la muestra de la iglesia de Santi Nicolò y Cataldo y de la muestra de la fachada de la iglesia de San Giorgio en Melpignano no aventuran la procedencia. | Distinguen bandas de FT-IR que pueden atribuirse a la presencia de un material proteínico que podría actuar como ligante. Han podido determinar la presencia de restos de material proteínico del que pudieron haberse transformado los oxalatos.  | Artificial y sin determinar |
| Plomo                      | Kouzeli et al. (1989)        | Partenón (Atenas, Grecia)   | Contaminación atmosférica   |  | Artificial                  |
| Plomo                      | Maravelaki-Kalaitzaki (2005) | -Tres primeras columnas de la elevación oeste del Partenón (Atenas, Grecia)<br>-Paredes del Erechthum (Atenas, Grecia)  | -En las pátinas del "Erechthum" la presencia de Pb se atribuye a la presencia de cerusita que se encontraría en el ocre del Ática que probablemente se utilizó.<br>-La cerusita es probable que provenga del ocre del Ática de "Laurium".   | -El Pb encontrado en las pátinas del "Erechthum" era mucho mayor que en las del Partenón por lo que desestiman el origen por contaminación atmosférica.<br>-Existen evidencias históricas del abundante uso del ocre para producir acabados amarillos y las proporciones de Pb halladas se parecen a las del ocre. | Artificial                  |
| Plomo                      | Campos-Suñol et al. (2008)   | -Iglesia de San Pablo e Iglesia de San Isidoro, Úbeda, Jaén, España   | Puede aparecer como particulado atmosférico con Br, Zr y Fe.  |  | Artificial                  |
| Plomo                      | García-Vallès et al. (1997)  | Catedral de Tarragona, España   | Junto con Sn, Ba y Sr, podrían asociarse a contaminación.   |  | Natural                     |



# **ANEXO IV**

**Resumen en inglés/ English summary.  
Art. 10.2, normativa de desarrollo del  
real decreto 99/2011, de 28 de enero  
que regula los estudios de doctorado  
en la Universidad Complutense de  
Madrid. BOUC nº14, 21/12/2012.**



## INTRODUCTION

True to its title, this dissertation deals with the patinas used to protect and embellish monumental stone on the Iberian Peninsula. Since, however, the term “patina” can be defined very broadly, some clarification is in order: here it is used to mean patinas containing calcium oxalates or, as discussed throughout the thesis, calcium phosphates. Inasmuch as a number of terms have been coined over the years to describe such patinas and the word itself has been interpreted in different ways, this issue is addressed in the background discussion. To prevent terminological confusion in this dissertation, be it said that here patina should be construed in the broadest sense of the word.

The background introduction to this thesis is rather more detailed than is often the case in studies of this nature. The decision to go into such depth stemmed from the experience acquired as the research was being conducted. The meetings, congresses, seminars and round tables where the partial results were presented to experts from a wide variety of disciplines -geologists, chemists, architects, restorers and historians- revealed, on the one hand, the inaccessibility for some of them to the information available to the scientific community, and on the other, the need for a global comparative study to attain a fuller understanding of the possible types of patinas and their origins. As this was to be the first dissertation devoted entirely to the subject, it entailed compiling most of the literature published to date. Summarising the information gathered was believed to be an exercise that would prove useful to subsequent researchers and restorers, for it would leave the former more time to advance in the study of the science per se, and provide the latter with a database for quick and easy reference. This background information is grouped by subject area (terminology, mineralogy, microscopy and origin), rather than by research chronology and much of the data has been tabled in annexes to enhance the readability of the text.

The dissertation is divided into two clearly distinguishable parts. In the first the characteristics of the samples taken from monuments on the Iberian Peninsula were determined based on chromatic, chemical (elemental composition), mineralogical (mineral constituents) and microstratigraphic (descriptions based on petrographic or scanning electron microscopy or electron microprobe) analyses. These data on the characteristics of the patina and its stone substrate were then used to compare the findings, in conjunction with information on the history of the buildings where they were taken. Location, the names of the architects or master builders, façade orientation, date of construction of the buildings or elements from which the samples were extracted, and the names of the commissioning noblemen or lords were researched to draw possible place- or time-based relationships. As a result, the beginning of each sub-chapter on results includes a brief history of the location of the monuments studied and the buildings from which the samples were taken. These data were gathered from monastic archives, tourist bureaus or the National Historic Archive, sources that were not always fully satisfactory due to the enormous volume of documents lost during the forced sale of church property in mid-nineteenth century Spain, known as “Mendizábal’s expropriation”.

This section also assesses the potential of two portable techniques for studying patinas, namely energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, conducted at the National Acceleration Centre (a Spanish National Research Council body), and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), conducted at the Foundation for Research and Technology’s (FORTH) Institute of Electronic Structure and Laser (technology) (IESL) located at Heraklion, Greece. The additional advantage of these techniques is that they are non- (EDXRF) or only minimally (LIBS) destructive. The findings for each sample are set out in the respective sub-chapters, while the data are compared and the

techniques used assessed in the discussion. Ion chromatography techniques for dissolving the samples for subsequent analysis were optimised. In light of the structure of the dissertation, the results of this optimisation are included in the chapter on methodology, while the analytical findings are listed in the sub-chapters containing the results.

The second part consisted of attempts to recover the technique used to prepare the original patinas. Although one of the aims of the dissertation, listed below, was to determine whether the patinas were artificial or natural, the underlying assumption in such attempts was that the patinas were in fact artificial. This approach was adopted in light of the support for an artificial origin found in a substantial share of the most recent literature reviewed. Moreover, the findings ultimately revealed that most of the patinas studied were artificial. Nonetheless, inasmuch as the possibility of a natural origin is suggested in some cases, this is an issue that should never be neglected in patina studies.

The second part of the study, then, involved reviewing information on ancient painting techniques, much of which was found on the Internet. Although this is certainly not a scientific source, the data gathered served as a basis for formulating some of the substances prepared, and are consequently described in the respective methodological discussion. Prior research conducted by other authors was also taken into consideration. The findings were evaluated in part with the methodology listed in the preceding item (spectrophotometry, microscopy and X-ray diffraction), but also with other techniques to establish sample effectiveness and durability, such as dynamic contact angle or the droplet absorption test. The preparations were characterised both immediately upon application and after a full year of exposure to the elements.

The results obtained were grouped by methodology, i.e., colour, mineralogical and microscopic analysis, and compared in the discussion. That chapter of the dissertation also addresses the origin of the patinas based both on the findings of the first part of the research and the results of applying the substances prepared in the second. The data gathered in the present study were also compared to the results reported for other parts of the world such as Italy and Greece where this type of patina has been widely explored. The non-destructive portable techniques used were likewise assessed and on the grounds of the results, the establishment of a new, more specific terminology is put forward.

## OBJECTIVES

The objectives pursued in this research include:

- compilation of background information for subsequent comparison and discussion
- characterisation of historic patinas on the Iberian Peninsula, determining both their elemental and mineralogical composition as well as their microstratigraphic and chromatic properties
- comparison of the results against the backdrop of building features and context
- comparison of the findings to the results of other studies conducted in Spain, Italy and Greece
- determination of the origin of the patinas studied
- assessment of portable LIBS and EDXRF techniques for characterising patinas
- optimisation of other analytical methods such as ion chromatography
- recovery of the technique possibly used to prepare the patinas

## RESULTS AND CONCLUSIONS

Patinas from different areas on the Iberian Peninsula were characterised and compared to one another and to the findings for studies conducted in Spain and other areas of the world, primarily Italy and Greece. The conclusions and a proposal for a new terminology are discussed below.

The patinas were found on ornamental elements as well as on the façades of the monuments studied, although the volume of material remaining was often scant as a result of the detachment of the stone substrate or anthropic alterations, including such measures as façade cleaning.

### COLOUR

Generally speaking, the only clear differences in colour were observed between the eighteenth century and other patinas. The patinas may therefore be assumed to be artificial and to contain a clay pigment (in light of the data obtained with other techniques), the nature of which presumably changed in the eighteenth century.

Nonetheless, certain particularities were observed. Some of the patinas had a higher  $a^*$  value than the rest: i.e., their hue was somewhat redder. In some of the patinas collected at Lerma, this observation may be attributed to the presence of a more modern outer coat. Assuming an artificial origin for the patinas, another explanation would be that the soil or clay used as a pigment was itself redder. This may have been the case for the patinas collected in Lisbon and two towns in the Spanish province of Burgos, Covarrubias and Peñaranda de Duero (collegiate church).

The pigment used was observed to have a greater effect on the final colour than façade orientation. Nonetheless, south orientation may impact the final colour. This possibility is supported by the Santa María de La Vid Monastery findings, where the values of parameters  $a^*$  and  $b^*$  as well as the yellowness index were observed to be higher on the south than on the other façades.

The deposit of atmospheric dust was ruled out as an explanation for patina colour, for if that were the case, colour distribution would be heavily impacted by wind direction and therefore vary with façade orientation and relative position. While no such evidence was found, however, the possible role of atmospheric dust in inducing slight differences in final patina colour cannot be denied.

The presence of pigment-producing microorganisms was likewise disregarded, for the melanins, carotenoids and other colour-inducing substances attributable to microorganisms, for whose existence no evidence was observed, would not explain the presence of clay or iron and titanium oxides in the patinas. Even so, the possible contribution of microorganisms to the final colour of the patinas cannot be rejected entirely.

A comparison of the patinas analysed to the substances studied by other authors revealed that most lay within the same region of the spectrum. This fact, taken as clear proof of the uniformity of patina colour, contrasts with the wide variety of terms used in the descriptions found in the literature, an indication in turn of the subjectivity of colour perception.



## MINERALOGY

In most of the monuments studied, the material in greatest abundance was calcite or dolomite. Calcium oxalates (whewellite or weddellite) and calcium phosphates were also commonly observed, along with quartz, feldspar or gypsum, depending on the sample. Moreover, scanning electron microscopic studies identified clays and iron oxides and hydroxides.

Calcite appeared as the main component in most of the samples. Given the care with which the powder was extracted to prevent substrate contamination and inasmuch as not all the samples had a calcite-rich substrate, this mineral was interpreted to be the main component of the patinas, rather than a contaminant.

As in most studies on oxalate and phosphate patinas, gypsum was not observed to be a component of the patina per se, but a product of substrate alteration or a pollutant unrelated to the patina that accumulated on the surface or penetrated through cracks into the patina or its substrate.

In the samples overall, a higher proportion of whewellite was observed than in prior studies. That finding may be attributed to a higher weddellite to whewellite conversion rate: many of the samples were taken at less than one metre from the ground, where more intense capillary absorption would provide the moisture required for that conversion.

A statistical analysis of phosphate presence in the samples was conducted for the first time, along with the association between phosphates and one or both calcium oxalates. In previous studies, phosphates were reported to be related to both oxalate phases and less to weddellite separately, whereas according to the present findings, they were associated most intensely with whewellite.

No clear relationship could be drawn between the relative presence of the components and façade orientations, although a larger number of samples taken from westward oriented façades contained no oxalates or phosphates, while the samples from façades facing south had a higher phosphate and weddellite content. The greater presence of weddellite in the latter may be due to the lower relative humidity characteristic of southward façades, which would retard the conversion to whewellite.

Oxalates were found in the fifteenth to eighteenth century samples, whereas high quantity of phosphates was observed in the sixteenth and seventeenth century materials only. None of the eighteenth century samples from the Vid Monastery cloister, for instance, contained phosphates.

Nonetheless, the calcium phosphate content was higher in the present samples than normally reported in the literature. This may be attributed to one of two factors or both together. On the one hand, the samples studied here may have had a larger phosphate population. On the other, the presence of phosphate may have gone unnoticed in previous studies because this substance is difficult to identify or because it was not the primary target of the research conducted. Calcium phosphate is often difficult to detect on XRD patterns because of its low crystallisation rate and its possible masking by weddellite. On FTIR spectra, the phosphate bands may be masked by gypsum or silicate signals or fail to appear if only the shallowest layer of the sample, where the phosphate content is low, is analysed.

## MICROSCOPIC CHARACTERISTICS

Generally speaking, under the microscope the patinas were found to have a continuous and smooth or slightly gnarled (and only exceptionally lumpy) outer surface. In some patinas, the surface was undulated to adapt to the substrate. This effect was accentuated when the stone substrate exhibited differences in relief: quartz grains, for instance, protrude outward from calcareous cement. Optical microscopy normally revealed no clearly defined internal structure outside of some scaling and occasional evidence of the existence of several layers, while textural characteristics could be observed in greater detail with scanning electron microscopy and electron microprobe techniques.

At the microscopic scale, the patina was in good condition, although some of the samples were observed to be cracked. The cracked samples were found in the materials taken from buildings where the patina exhibited greatest macro scale deterioration, i.e., areas characterised by substrate scaling or detachment, anthropic decay or the elimination of all but traces of the patinas.

Oxalate distribution could not be clearly determined with petrographic microscopy because of the small size of the particles, which were intermingled with the other components. Under SEM, in turn, the differences in shades of grey relating to the atomic number were not obvious and the lack of clearly defined crystal morphologies constituted another obstacle to distinguishing between calcium oxalates and calcite.

The patinas were not normally more than one millimetre thick, although exceptions were observed in which just one of the layers measured over one millimetre. The mean thickness of the patinas studied was 100  $\mu\text{m}$ .

Patina thickness was observed to be unrelated to the type of substrate, although it did appear to bear some relationship to the importance of the building or construction element. On one and the same façade, for instance, the patinas over the ornamental areas were found to be thicker than on other elements. More than that, the patinas at the entrance to the new room in Santa María de la Vid Monastery had a duplicate sequence of layers, possibly denoting a two-stage application, assuming the artificial origin hypothesis is accepted.

The layer most readily distinguished with optical microscopy and present in all the samples that proved to be oxalate patinas and not soiled materials or clay particles (as in some of the Ciudad Rodrigo samples), was the so-called orange layer, with a mean thickness of 50  $\mu\text{m}$ . Nonetheless, orange layer thickness was generally uneven across any given sample, ranging from 12 to 200  $\mu\text{m}$ .

Under the optical microscope, some of the samples also exhibited an isotropic layer on the inner part of the patina, underneath the orange layer and touching the substrate. This isotropic layer was 120  $\mu\text{m}$  thick on average, but up to 600  $\mu\text{m}$  in some areas. SEM revealed that it consisted exclusively of calcium phosphate.

On occasion, the layers contained detrital grains (such as in the arch, all that remains of the city walls around Lerma, known as the "arch-prison" because it served that purpose at one time in its history, or in the monastery Santa María de La Vid), which, judging from their size, were more than likely added as bonding agents.

Neither microorganisms nor their remains were observed.

In short, the patinas studied were observed to comprise one, two or three main layers. While these layers were sometimes distinguishable under the optical microscope, on other occasions detection was only possible with scanning electron microscopy. Moreover, SEM was invariably needed to determine the composition of each layer. As a rule, the patinas studied here had one or two layers. Only one series of samples was found to have four layers, namely the ones taken at the entrance to the new room in Santa María de la Vid Monastery, although as noted above, these were actually double dose patinas.

- When a **single layer** was found, one of two situations was observed: the P content was either substantial or negligible or non-existent.
- Where **two layers** could be distinguished, the inner layer was either P- and Ca-rich, also containing Al, K, Si and Fe, or consisted of calcium phosphate only. The main elements in the outer orange layer, in turn, were Ca, Si, Al, P, Fe and K. Where the inner layer was thick enough to be examined under an optical microscope, it was found to be isotropic.
- Where **three layers** were present, two situations were observed. In some cases, the two inner layers were similar to the layers in the other patinas analysed, while the outer-most layer was different, indicating that it may have been added later. In others, a calcium phosphate-rich inner layer shared some of the orange layer components (Al and Si, but not Fe), which were graded outwardly. On those grounds, the outer region could be divided into two layers that were fairly similar to the single orange layer observed in the two-layer samples and characterised by the presence of Fe and K.
- The inward-outward graduation of certain elements was usually observed in the orange layer, regardless of the number of layers in the patina. Where P was present, the phosphorous content rose in the inward direction, while the concentration of Si, Al, K and especially Fe increased outwardly.

Just as sample thickness appeared to be related to the importance of the building or the construction element, phosphate concentration tended to be higher on the patinas covering such elements, or to depend on the period when they were built.

Calcium was present in all layers, regardless of their and the nature of the stone substrate on which they rested.

Many of the samples contained small Fe or Fe and Ti oxide particles, perhaps associated with the presence of clays or the addition of some manner of ochre pigment.

Other particles or tiny flakes were also found, albeit less commonly: these included Ba and S (possibly barium sulfate) or Ba alone (possibly barium oxide or hydroxide). Small Pb enrichments were also identified. Some Sr was detected at times, nearly always in association with Ba compounds. The origin of this barium may have been a consolidating substance or crushed ceramic remains added as pigments. Some samples were found to contain Cu and Zn, Zn alone, or Cu and Zn in combination with elements such as Cr, Ni and Mn. Strontium may have been related to the presence of gypsum, while other elements such as Cu, Zn, Cr, Ni, Mn or Pb may have been the result of pollution. As manganese was associated with the presence of Fe and Ti, it may have been related to the pigments used.

When the phosphate layer was thick enough, **filamentous and spongy** textures could be distinguished in the thin section studies.

The filamentous texture was observed to be more clearly in contact with the substrate and to grow on calcite but not on quartz crystals, suggesting that either calcium phosphate or its precursor reacted with the calcite.

When the calcium phosphate failed to form a layer wholly isolated from the rest of the components, it was found to accumulate in structures with a semi-filamentous, semi-spongy texture.

The patinas studied by other authors were also observed to contain an orange-brownish layer and elements such as Ca, Si, Al, Fe, K and Mg. The existence of a phosphate layer with a filamentous or spongy texture such as observed in some of the samples studied for this dissertation was reported more frequently in the Greek than in the Italian materials, however.

Moreover, the patinas studied here differed from some of the oxalate layers described in the literature, in which the oxalates constituted the main element, such as in the oxalate layers on brick.

#### ASSESSMENT OF PORTABLE TECHNIQUES (EDXRF and LIBS)

The settings on both instruments were adjusted for accurate patina measurement.

Both techniques proved to be useful for a preliminary exploration, but since they furnish data on elemental composition only, they were not deemed to suffice as a substitute for a thorough study of patinas.

EDXRF has lower detection limits for certain elements (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, and Pb) than LIBS and affords the further advantage of recording all the elements on a single spectrum.

LIBS, in turn, can be used for in-depth measurements to differentiate outer and inner composition. Given the hardness of the material (stone) studied, however, this technique could not penetrate as deeply as in paintings, for instance. In other words, SEM was still needed for a more detailed analysis. A further advantage of LIBS is that it can be used to study P without the interference of the calcium escape peaks that may appear in EDXRF diffractograms.

#### PATINA DESIGN: EFFECTIVENESS AND DURABILITY

The mixtures made with goat's milk were more effective than the ones made with other types of milk. These materials were also more durable, although durability was also observed to be high in one of the sheep's milk preparations (6).

The samples made with lime paste and calcium caseinate were likewise effective but scantily durable.

The samples prepared with oxalic acid dihydrate and diammonium oxalate monohydrate respectively exhibited both low effectiveness and low durability.

The linseed oil and egg product was both effective and durable, whereas adding gypsum to the mix lowered its performance in both respects.

After a year of exposure, calcium phosphate was observed to precipitate from precursors such as milk mixed with lime paste, regardless of the type of milk used, suggesting a certain similarity between these preparations and the patinas found on monuments.

Calcium oxalate was not observed to precipitate from the substances prepared with natural components, however. Oxalates precipitated only in the samples containing oxalic acid dihydrate or diammonium oxalate monohydrate, i.e., laboratory chemicals not available to fifteenth to eighteenth century monument builders.

The assessment of the aesthetic characteristics, effectiveness and durability of the preparations showed that mixture 31, while not yielding any of the types of patina observed on the historic monuments studied here, provided a durable finish that resembled an aged patina. It was consequently patented with the Spanish Patents and Trademarks Bureau (Spanish initials, OEPM) under patent number P200702293, awarded on 27-01-2010 and published on 16-02-2010 (publication No. 2 319 057): “Procedimiento de preparacion de patinas o peliculas para superficies petreas y sus aplicaciones” (procedure for preparing and applying stone surface patinas or films).

In addition, while one of the preparations containing bone glue yielded unsatisfactory results in terms of patina design, it was found to be useful for the formation of a new type of stone finish. A patent was likewise applied for from the OEPM on 28-11-2011 under incoming number P201131916 and entitled: “Procedimiento para la obtención de un nuevo acabado para superficies pétreas” (procedure for obtaining a new finish for stone surfaces).

## ORIGIN

As noted in the background information section, calcium oxalates appear in patinas, paintings and natural outcrops and in this study were found in nearly all the samples taken, regardless of the period when the monuments were built. In light of that ubiquity, the inherent difficulty in establishing a common origin for calcium oxalate renders case-by-case studies more appropriate.

Origin studies should consequently focus on the patina as a whole rather than on any one of its constituents.

Patinas were applied as early as the Middle Ages, as deduced from an illustration in a fifteenth century codex (J. Fouquet, *Antiquités judaïques*, Bibliothèque nationale de Paris, M. 247, f. 163) cited by Franzini (1995), whose depiction of the construction of the imaginary Temple of Solomon shows a worker “painting” the façade with an ochre “patina”.

In this study most of the patinas were interpreted to be artificial, although the origin of their calcium oxalate content could not be established. Inasmuch as other authors have reported the presence of calcium oxalate in microbial cultures, the possibility that the past activity of such organisms generated or favoured the calcium oxalate found in the samples studied cannot be ruled out altogether. Other possible origins are penetration by high oxalic acid content plants or the mineralisation of an organic substance used to prepare the patinas.

The patinas may therefore be the result of applying lime slurry or lime water containing pigments in the form of clay minerals or Fe oxides or hydroxides. In that case, some organic substance, whose mineralisation would yield calcium phosphate and perhaps calcium oxalate, would also have had to be present.

In the absence of any evidence of past or present microbial activity that would explain their existence, the presence of phosphate layers may be regarded as an indication of the artificial origin of the patinas.

The filamentous or spongy texture of the calcium phosphate-rich layers, together with the absence of separate fragments, suggest that this substance was applied as a fluid or colloid. These observations would rule out crushed bone as a source of pigments and would be consistent with the use of organic substances, and more specifically milk or milk products such as casein or calcium caseinate, or animal glues. Bone glue was most certainly not used, for it is found in the organic (collagen) rather than the mineral (hydroxylapatite) part of the bone.

The filamentous texture could be interpreted as the remains of organic filaments, denoting the past existence of filamentous microorganisms that would have mineralised into calcium phosphate. After analysing the samples with a method (Wierzbos and Ascaso, 1994) apt for detecting microorganisms with SEM, however, the patinas were found to contain no living microorganisms or their remains. That notwithstanding, mineralisation might be contended to have been so complete as to have left no trace of the microorganisms. The thickness of the phosphate layer, however, stands as evidence that if mineralisation occurred, it must have affected a large and long-lived microbial colony. Most of the monuments studied are located in areas not overly exposed to urban pollution, which would favour the survival of such organisms. Consequently, if microorganisms had induced the formation of the phosphate layer, some sign of their present existence or remains would have to be identifiable. The absence of any such evidence rules out their possible role in the accumulation of calcium phosphate. Moreover, the filamentous texture was observed in two-dimensional images (thin sections). When the samples were studied in three dimensions, what appeared to be filaments were found to actually be a mass of quartz or calcite crystals surrounded by calcium phosphate.

The fact that calcium phosphate was observed to precipitate from a precursor such as milk in the substances prepared to reconstruct the formula for making patinas provides further support for the possibility of an artificial origin.

Most of the patinas sampled in Ciudad Rodrigo were found to be more complex than the rest: containing both natural and artificial components. The most likely explanation is that the artificial layer applied was very thin. As a result, the clays migrating from the substrate would be retained in the outer patina. This hypothesis is supported by the clay distribution observed: the inner-most particles were perpendicular to the substrate, while the outer-most materials adopted a parallel alignment, like the quartz grains and other components.

The present study identified no calcium phosphate-rich patinas on the Iberian Peninsula before the fifteenth or after the eighteenth century, while the eighteenth century patinas differed in colour and composition from the fifteenth to seventeenth century materials. The inference is that the technology changed, perhaps for historic (loss of craftsmanship) and perhaps for economic reasons.

A comparison of the present findings to the results of other studies conducted in Spain affords a basis for a fairly accurate delimitation of the timeframe when phosphate-rich patinas were in use, namely from the fifteenth to the seventeenth centuries, with a few possible early eighteenth century exceptions.

Such a delimitation based on a comparison with Greek and Italian patinas is more difficult. Nonetheless, an outline of the history of several fifteenth to eighteenth century Iberian monuments and their patinas, including the names of the noblemen who commissioned the works and their architects, engineers or master builders, was taken as a basis for establishing chronological relationships between these and Greek or Italian monuments. Several hypotheses ensued.

Knowledge of the techniques may have flowed between Italy and Spain. Most of the data on phosphate-rich patinas refer to Italian and Greek monuments, the vast majority dating from the fourteenth to the seventeenth centuries, or from Antiquity (and subsequently transformed in many cases). The technique might therefore be thought to have been developed in the Mediterranean area, probably in Italy. Indeed, it was applied to many monuments in Venice, from where the practice could have spread thanks to the city-state's commercial expansion in that period. In Greece, Florentine influence may have led to the application of a phosphate-rich patina to the monuments on the Acropolis. The practice would have reached Spain somewhat later thanks to the close relations between Spain and Italy at the time, since certain regions of Italy belonged temporarily to the Spanish crown. Moreover, the appearance of the patinas in Spain in a fairly well delimited timeframe, from the fifteenth to the eighteenth centuries (with a few early eighteenth century exceptions), would support this premise. As noted earlier, the more highly developed patinas appear to have been applied to more prominent buildings or elements. Particularly in the sixteenth century, the country was enjoying great wealth in the wake of its conquests in America, and as a consequence, Spain would have had the resources needed to undertake expensive construction techniques. These historic circumstances would also explain the presence of a patina on San Francisco Monastery at Quito, Ecuador.

Another hypothesis might be that the technique was used in ancient Greece and Rome and continuously through the Middle Ages, although the length of time involved detracts from the tenability of the premise. A more likely hypothesis is that the technique fell into disuse and was subsequently recovered. While this option cannot be wholly ruled out on the grounds of the present findings, the first alternative proposed here would appear to be more plausible. In any event, this issue should be addressed in greater depth as more historic and scientific-technical data become available. Lastly, under the hypotheses put forward, the existence of phosphates can only be used as evidence of an artificial patina if the phosphate layer exhibits specific characteristics, i.e., application as a fluid or colloid. Their mere presence, possibly attributable to the accumulation of bird excrement, for instance, would not suffice as such proof.

## CLASSIFICATION AND TERMINOLOGY

Based on a comparison of the data obtained in this study to prior findings, various types of what are generally known as oxalate patinas could be distinguished:

- patinas in which only oxalates are detected
- patinas in which in addition to other components, oxalates but no phosphates are detected

- patinas containing phosphates, associated with oxalates or otherwise (the sporadic presence of phosphates induced by the accumulation of excrements, for instance, would not be included under this heading).

In light of the foregoing, a new terminology is proposed for patinas. Firstly, while “film” is regarded to be a valid term because it has been used by a number of authors, its application does not exclude the use of “patina” to designate such coatings, inasmuch as the latter was the first and continues to be the most commonly used word in the literature. The term oxalate film could be confined to patinas consisting solely of calcium oxalates, although in most cases these materials would not comply with the Italian NorMal recommendation that requires films so denominated to be readily separable from the substrate.

Nonetheless, the word patina is ambiguous and should be used in conjunction with qualifiers to specify whether it is natural or artificial or contains oxalates or phosphates. The term oxalate patina alone could lead to confusion, for it fails to clarify the origin of the patina as purely biological, or as artificial but containing oxalates, biological or otherwise. A similar situation is generated around phosphates, whose origin may be artificial or, if their presence is sporadic, natural. This study has shown that the joint appearance in patinas of phosphates and oxalates, where the phosphates are abundant and exhibit certain microscopic characteristics, is indicative of an artificial origin. Consequently, the suggestion is that where patinas contain these two components, that fact should be explicitly mentioned.

In conservation, the word patina should therefore not be used in place of other widely accepted and more descriptive terms, such as black crust. Where its use may lead to confusion, its artificial or natural origin should be specified, along with an indication of its content: e.g., natural or artificial, “oxalate”, “phosphate” or “oxalate and phosphate” patinas. The term natural phosphate patina would therefore designate a coating deriving from pigeon excrements (for instance), while the phrase artificial phosphate patina would be used to mean a protective treatment applied in the past.

The term patina broadly interpreted would also be acceptable before the nature of the coating studied is determined and a more accurate denomination can be applied.

Lastly, when characterising a patina and determining its origin, the importance of studying its history, chromaticity, geochemistry, biology and petrography cannot be overstated.





Universidad Complutense de Madrid  
Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)